

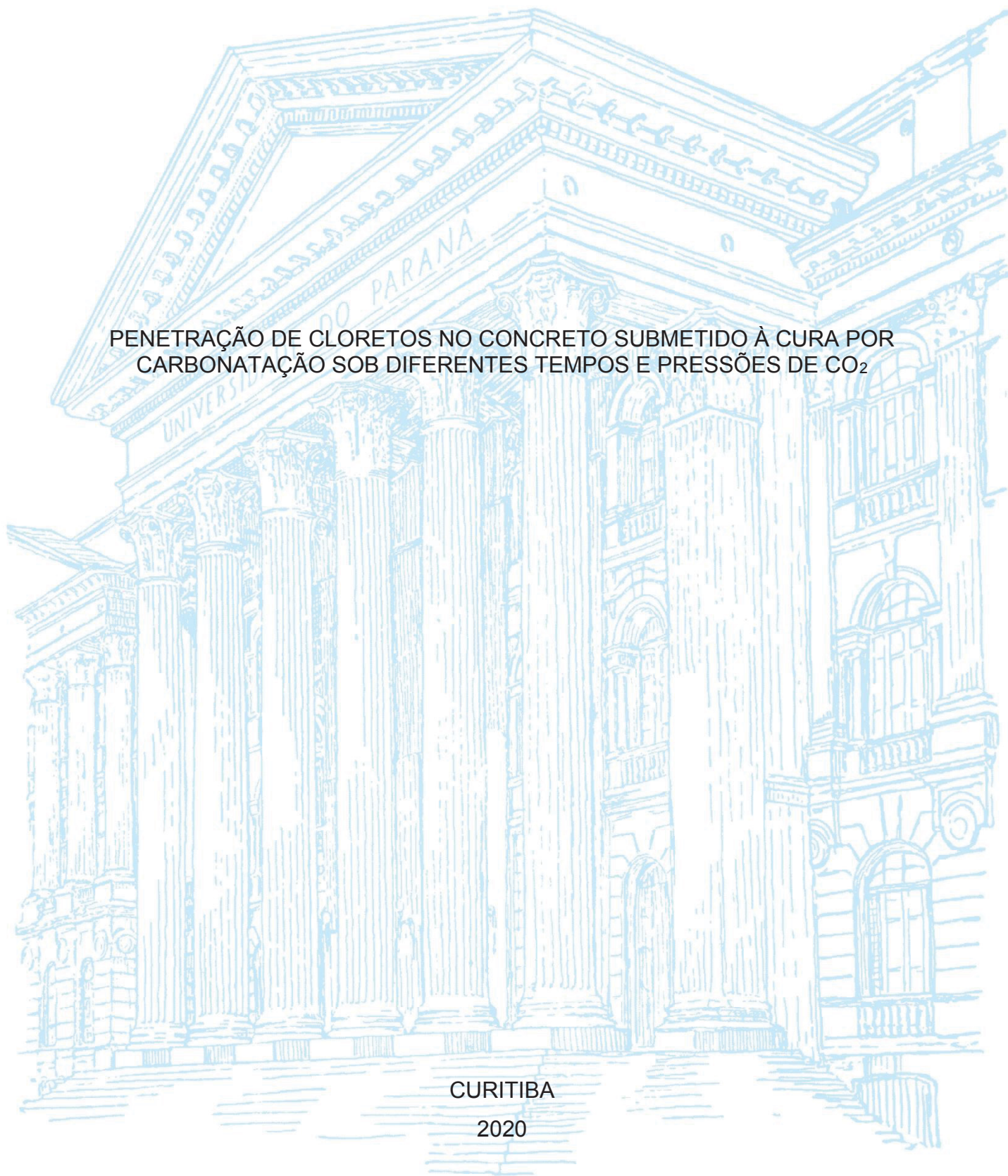
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ROBERTO LUIZ DIAS

PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO SUBMETIDO À CURA POR
CARBONATAÇÃO SOB DIFERENTES TEMPOS E PRESSÕES DE CO₂

CURITIBA

2020



ROBERTO LUIZ DIAS

PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO SUBMETIDO À CURA POR
CARBONATAÇÃO SOB DIFERENTES TEMPOS E PRESSÕES DE CO₂

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Construção Civil, na Universidade Federal do Paraná, sob a área de concentração em Materiais do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil, do Setor de Tecnologia.

Orientador:

Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior

CURITIBA
2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

D541p

Dias, Roberto Luiz

Penetração de cloretos no concreto submetido à cura por carbonatação sob diferentes tempos e pressões de CO₂ [recurso eletrônico]/ Roberto Luiz Dias - Curitiba, 2020.

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Área de Concentração em Materiais da Universidade Federal do Paraná, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Alves de Medeiros Junior

1. Construção Civil. 2. Carbonatos. 3. Engenharia Civil. I. Medeiros Júnior, Ronaldo Alves de. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.
CDD 690

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ROBERTO LUIZ DIAS** intitulada: **Penetração de cloretos no concreto submetido à cura por carbonatação sob diferentes tempos e pressões de CO₂**, sob orientação do Prof. Dr. RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 02 de Julho de 2020.

Assinatura Eletrônica

06/07/2020 10:44:02.0

RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

03/07/2020 11:45:30.0

CAROLINE ANGULSKI DA LUZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/07/2020 09:00:53.0

MARIANA D OREY GAIVAO PORTELLA BRAGANÇA

Avaliador Interno

Assinatura Eletrônica

03/07/2020 14:39:02.0

CARLOS EDUARDO TINO BALESTRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

“É graça divina começar bem. Graça maior é persistir na caminhada certa. Mas
graças das graças é não desistir nunca.”
(Dom Hélder Câmara)

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço todos os dias os obstáculos que Deus coloca em meu caminho. Nos momentos de dificuldade não posso compreender, mas quando chego ao topo da montanha, reconheço na paisagem a lição que ele me deu.

À minha esposa Joana Angélica Klosovski Likes, que deu apoio incondicional ao meu sonho, sem nunca proferir uma palavra de desagrado pelo tempo roubado do seu convívio.

Ao meu Pai, homem que é exemplo de vida, inspirador da escolha pela engenharia civil, por tornar realidade todos os meus sonhos, por minha formação como homem. À minha mãe, nada será suficiente para te mostrar o tamanho da gratidão que sinto por tudo o que você fez por mim ao longo desses anos. Você é uma supermãe e um ser humano magnífico, é tudo o que posso dizer.

Ao professor Ronaldo Alves de Medeiros Junior, que me deu o primeiro voto de confiança nos caminhos da ciência, uma pessoa capaz de extrair o melhor de qualquer coisa, com grande compreensão e com demonstrações tocantes de amizade.

Ao professor Lucas Fernando Krug, por contribuir com seu conhecimento para a montagem da câmara de carbonatação.

Aos professores Mariana D'orey Gaivão Portella Bragança, Caroline Angulski da Luz e Carlos Eduardo Tino Balestra que aceitaram ser membros da banca avaliadora deste trabalho e compartilhar os seus conhecimentos.

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa Bruno Leandro Nenevê, Guilherme da Silva Munhoz, Mateus Edilson Gomes Dobrovolski, Juan Pedro Luvizotti Orellana, Rafael Neves e Gustavo Macioski pelo companheirismo e apoio recebido.

Ao colega e aluno de Iniciação Científica, Gustavo Bochi Oliveira, pela ajuda minuciosa no desenvolvimento do programa experimental.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoa de Ensino Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Araucária e ao Grupo de Pesquisa de Patologia e

Reabilitação das Construções (UFPR) pela aquisição de equipamentos que foram utilizados no programa experimental.

Aos técnicos de laboratório do LAME: César, Janaíra, Marcelo e Ricardo, pelo auxílio no laboratório.

À Cia de Cimento Itambé pela doação dos cimentos utilizados para a moldagem dos corpos de prova.

À Mc Bauchmie pela doação da resina epóxi utilizada no programa experimental desse trabalho.

A todos que de maneira direta ou indireta colaboraram para que esse trabalho fosse realizado, minha eterna gratidão.

RESUMO

A cura por carbonatação é uma técnica que envolve a exposição do concreto nas idades iniciais ao dióxido de carbono (CO_2), podendo resultar na melhoria das suas propriedades físico-mecânicas e na sua durabilidade. Diante disso, a presente pesquisa busca contribuir com o conhecimento sobre a cura por carbonatação, sobretudo em relação a sua contribuição para a durabilidade quanto à penetração de cloreto. Para isso, avaliou-se os efeitos da pressão de CO_2 e da duração da cura por carbonatação diante da penetração de íons cloreto. As amostras foram curadas sob cinco pressões diferentes de CO_2 , em uma câmara de carbonatação, variando de 5 a 25 Psi, e três tempos de cura por carbonatação foram investigados (8, 24 e 32 horas). Para uma exploração mais ampla sobre variação de pressão e a duração da cura por carbonatação nas propriedades do concreto, foi avaliada a frente carbonatada imediatamente após a cura, e após 27 dias de hidratação subsequente. Outras propriedades foram investigadas, como a variação de massa, e análise microestrutural, através da microscopia eletrônica de varredura. A penetração de cloretos no concreto foi estimulada através da execução de ciclos de molhagem e secagem em solução de NaCl. Foi verificado que através de ensaios cíclicos por 30 semanas, o teor total de cloreto foi reduzido no concreto submetido à cura por carbonatação em comparação à referência. A redução do teor total de cloretos no concreto curado por carbonatação é atribuída à menor permeabilidade que a superfície rica em carbonatos oferece, assim, os concretos curados por carbonatação apresentam uma maior resistência a penetração de cloretos.

Palavras chave: Cura por carbonatação; pressão de CO_2 ; tempo de cura; perfil de cloretos.

ABSTRACT

The carbonation curing is a technique that involves the exposure of concrete in early ages to carbon dioxide (CO₂), which can result in the improvement of its physical-mechanical properties and in its durability. Therefore, this research seeks to contribute to the knowledge about carbonation cure, especially in relation to its contribution to the durability of chloride penetration. For this, the effects of CO₂ pressure and the duration of carbonation curing were evaluated in the presence of chloride ion penetration. The samples were cured under five different CO₂ pressures, in a carbonation chamber, ranging from 5 to 25 Psi, and three carbonation curing times were investigated (8, 24 and 32 hours). For a wider exploration of pressure variation and the duration of carbonation curing in the concrete properties, the carbonated depth was evaluated immediately after curing and after 27 days of subsequent hydration. Other properties were investigated, such as mass variation, and microstructural analysis, using scanning electron microscopy. The penetration of chlorides into the concrete was stimulated through the execution of wetting and drying cycles in NaCl solution. It was verified that through cyclic tests for 30 weeks, the total chloride content was reduced in the concrete subjected to carbonation curing in comparison to the reference. The reduction in the total chloride content in carbonation-cured concrete is attributed to the lower permeability that the carbonate-rich surface offers, therefore, carbonation-cured concretes have a greater resistance to chloride penetration.

Keywords: Carbonation curing; pressure of CO₂; curing time; chlorides profile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Procedimentos de cura por carbonatação adotados em laboratório	28
Figura 2 - Variação da saturação na pré-cura	30
Figura 3 - Grau de carbonatação de B23-C e B48-C medido por meio de um indicador de fenolftaleína.	33
Figura 4 - Aspersão de fenolftaleína em amostras curados com por carbonatação e armazenados em diferentes ambientes por diferentes períodos de tempo: (a) imediatamente após a cura por carbonatação; (b) armazenado em local seco ambiente por 28 dias após a cura por carbonatação; (c) armazenado em ambiente úmido por 7 dias após a cura a cura por carbonatação.....	35
Figura 5 – Imagens de MEV de amostras retiradas de diferentes profundidades.	38
Figura 6 – EDS do carbonato cristalino e amorfo	39
Figura 7 – Análise de EDS	40
Figura 8 – Análise de EDS após hidratação subsequente	41
Figura 9 - Diagrama simplificado de Pourbaix – Ferro em condições normais	46
Figura 10 - Diagrama simplificado de Pourbaix – Ferro imerso em solução com cloretos.....	47
Figura 11 – Representação esquemática do perfil de cloretos no interior do concreto	52
Figura 12 – Placas de sal de Friedel presente junto ao gel C-S-H.....	59
Figura 13 - Organograma de ensaios do programa experimental	62
Figura 14 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo (areia).....	66
Figura 15 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo	66
Figura 16 – Processo laboratorial da cura por carbonatação	72
Figura 17 - Corpos de prova moldados e protegidos com filmes plásticos	73
Figura 18 - Corpos de prova: (A) Após desmoldagem; (B) Posicionados na câmara seca.....	74
Figura 19 – Utilização da bomba de vácuo	75
Figura 20 – Sistema de funcionamento da câmara de carbonatação	76

Figura 21 – Câmara de carbonatação: (A) Interior da câmara; (B) Exterior da câmara	77
Figura 22 - Câmara de carbonatação: (A) Válvula inferior; (B) Válvula superior e manômetro	77
Figura 23 – Representação da quantidade de amostras submetidas aos ensaios de durabilidade	79
Figura 24 – Fratura dos corpos de prova com auxílio da prensa	81
Figura 25 – Pontos de medição da profundidade de carbonatação	82
Figura 26 – Representação esquemática do corte a seco das fatias das amostras.....	84
Figura 27 – Pulverização das fatias das amostras	84
Figura 28 – Ensaio de titulação: (A) Amostra em pó; (B) Adição de 50 ml de HNO_3 (1:2).....	86
Figura 29 – Ensaio de titulação: (A) Solução aquecida; (B) Adição 5 ml da solução AgNO_3 ; (C) Papel filtrante previamente lavado; (D) Conteúdo foi filtrado em um frasco de Erlenmeyer	87
Figura 30 – Ensaio de titulação: (A) Coloração no início da titulação; (B) Coloração ao termino da titulação.....	88
Figura 31 - Evolução da absorção de CO_2 em termos de curva de massa	94
Figura 32 – Profundidade de carbonatação subsequente à cura por carbonatação.....	97
Figura 33 – Correlação entre profundidade de carbonatação e curva de ganho de massa.....	98
Figura 34 - Análise de MEV após a cura por carbonatação, (A) 5 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 5 Psi – 32 Horas, superficial; (C) 25 Psi – 8 Horas, superficial; (D) 25 Psi – 32 Horas, superficial; (REF) Referência	100
Figura 35 – Profundidade de carbonatação versus ganho de massa	102
Figura 36 – Carbonatação após um período de 8 horas de cura por carbonatação.....	103
Figura 37 - Carbonatação após um período de 24 horas de cura por carbonatação.....	103

Figura 38 - Carbonatação após um período de 32 horas de cura por carbonatação.....	104
Figura 39 – Analise de MEV após a cura por carbonatação, (A) 5 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 5 Psi – 8 Horas, interna; (C) 5 Psi – 32 Horas, superficial; (C) 5 Psi – 32 Horas, interna	105
Figura 40 – Analise de MEV após a cura por carbonatação, (A) 25 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 25 Psi – 8 Horas, interna; (C) 25 Psi – 32 Horas, superficial; (C) 25 Psi – 32 Horas, interna.....	106
Figura 41 – Amostras submetidas à cura por carbonatação durante 8 horas, após a hidratação subsequente por 27 dias.....	108
Figura 42 - Amostras submetidas à cura por carbonatação durante 24 horas, após a hidratação subsequente por 27 dias.....	108
Figura 43 - Amostras submetidas à cura por carbonatação durante 32 horas, após a hidratação subsequente por 27 dias.....	109
Figura 44 - Carbonatação das amostras submetidas a cura por carbonatação (8 horas) e a hidratação subsequente	110
Figura 45 - Analise de MEV após a hidratação subsequente (A) 5 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 5 Psi – 8 Horas, interna; (C) 5 Psi – 32 Horas, superficial; (C) 5 Psi – 32 Horas, interna	112
Figura 46 - Analise de MEV após a hidratação subsequente (A) 25 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 25 Psi – 8 Horas, interna; (C) 25 Psi – 32 Horas, superficial; (C) 25 Psi – 32 Horas, interna	113
Figura 47 – Amostra curadas com 5 e 25 Psi, após 30 ciclos em água	115
Figura 48 – Difratoograma da face superficial das amostras após a hidratação subsequente.....	116
Figura 49 - Difratoograma da face interna das amostras após a hidratação subsequente.....	116
Figura 50 – Perfil de cloretos em amostras submetidas a 8 horas de cura por carbonatação.....	117
Figura 51 - Perfil de cloretos em amostras submetidas a 24 horas de cura por carbonatação.....	118

Figura 52 - Perfil de cloretos em amostras submetidas a 32 horas de cura por carbonatação.....	118
Figura 53 – Imagem do Sal de Friedel (A) Imagem obtida da camada 4 da amostra curada por carbonatação com 25 Psi por 8 horas ; (B) Imagem obtida da camada 1 da amostra de referência.....	120
Figura 54 - Perfil de cloretos em amostras submetidas a pressão de 5 Psi durante a cura por carbonatação.	121
Figura 55 - Evolução do perfil de cloretos em amostras submetidas a pressão de 10 Psi durante a cura por carbonatação.	122
Figura 56 - Evolução do perfil de cloretos em amostras submetidas a pressão de 15 Psi durante a cura por carbonatação.	122
Figura 57 - Evolução do perfil de cloretos em amostras submetidas a pressão de 20 Psi durante a cura por carbonatação.	123
Figura 58 - Evolução do perfil de cloretos em amostras submetidas a pressão de 25 Psi durante a cura por carbonatação.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação da cura por carbonatação com a cura convencional no desempenho do concreto	19
Tabela 2 - Dados das condições de pré-cura das principais pesquisas sobre cura por carbonatação	29
Tabela 3 - Condições da cura por carbonatação.....	31
Tabela 4 - Ciclos de molhagem e secagem com solução de cloretos empregados na bibliografia	51
Tabela 5 – Técnicas para medir a concentração de cloretos em estruturas de concreto	55
Tabela 6 - Caracterização química do cimento CP II F	63
Tabela 7 - Caracterização físico-mecânica do cimento CP II F.....	64
Tabela 8 - Conjunto de normas utilizadas na caracterização dos agregados ..	65
Tabela 9 - Caracterização do agregado miúdo e do agregado graúdo	65
Tabela 10 - Variações de pressões e tempos durante a cura por carbonatação	69
Tabela 11 - Propriedades dos concretos no estado fresco	70
Tabela 12 – Progressão do ganho de massa em relação ao tempo de cura por carbonatação.....	95
Tabela 13 - Comparação múltipla de médias com os dados variação de massa	96
Tabela 14 – Comparação múltipla de médias com os dados da profundidade de carbonatação.....	101
Tabela 15 - Análise de variância dos resultados de variação de massa	146
Tabela 16 – Análise de variância dos resultados de frente de carbonatação	146

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. OBJETIVOS.....	18
1.2. JUSTIFICATIVAS	19
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
2. CARBONATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	23
2.1. MECANISMOS DA CARBONATAÇÃO ATMOSFÉRICA.....	23
2.2. MECANISMOS DA CURA POR CARBONATAÇÃO.....	24
2.3. FATORES QUE INFLUENCIAM A CURA POR CARBONATAÇÃO	26
2.4. CONDICIONAMENTO PARA CURA POR CARBONATAÇÃO.....	28
2.4.1. Condições de Pré-Cura	28
2.4.2. Condições de exposição ao CO ₂	30
2.4.3. Condições de Pós-cura	33
2.5. DESEMPENHO E DURABILIDADE DA CURA POR CARBONATAÇÃO	35
2.6. MICROESTRUTURA DA CURA POR CARBONATAÇÃO	37
2.7. DISCUSSÃO FINAL SOBRE O CAPÍTULO	42
3. AÇÃO DE ÍONS CLORETO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	44
3.1. MECANISMOS DE PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO	44
3.2. PROCESSO CORROSIVO DAS ARMADURAS DEVIDO AO ATAQUE DE ÍONS CLORETOS.....	45
3.3. EFEITOS DOS CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM NA PENETRAÇÃO DE CLORETOS	49
3.4. PERFIL DE CLORETO	51
3.5. MÉTODOS PARA DETERMINAR O TEOR TOTAL DE CLORETO	53
3.6. AÇÃO COMBINADA DE CARBONATAÇÃO E ÍONS CLORETO.....	57
3.7. MICROESTRUTURA DO SAL DE FRIEDEL	58
3.8. DISCUSSÃO FINAL SOBRE O CAPÍTULO	59
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	61
4.1. MATERIAIS.....	63
4.1.1. Cimento Portland	63
4.1.2. Agregados	64
4.1.3. Água	67

4.2. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	67
4.2.1. Concreto	67
4.2.2. Resistência à compressão.....	70
4.3. CURA POR CARBONATAÇÃO	71
4.3.1. Cura em molde	72
4.3.2. Pré-cura.....	73
4.3.3. Construção e funcionamento da câmara de carbonatação	74
4.3.4. Procedimento da cura por carbonatação.....	78
4.3.5. Hidratação subsequente à cura por carbonatação	80
4.4. ENSAIOS DE DURABILIDADE.....	80
4.4.1. Profundidade de carbonatação.....	81
4.4.2. Penetração de íons cloreto	82
4.4.3. Procedimento para determinação do perfil de íons cloreto.....	83
4.5. ENSAIOS MICROESTRUTURAIS	90
4.5.1. Microscopia eletrônica por varredura (MEV/EDS)	90
4.5.2. Difração de raios-X (DRX)	91
4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	92
5. RESULTADOS	93
5.1. VARIAÇÃO DE MASSA APÓS CURA POR CARBONATAÇÃO	93
5.2. PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO	97
5.3. HIDRATAÇÃO SUBSEQUENTE	107
5.4. ANÁLISE DA PENETRAÇÃO DE CLORETOS.....	117
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	125
6.1. CONCLUSÕES.....	125
6.2. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS.....	127
7. REFERÊNCIAS	129
APÊNCIE A.....	146
APÊNCIE B.....	147

1. INTRODUÇÃO

A corrosão do aço no concreto armado é a principal causa de deterioração de estruturas. A ação dos íons cloreto e da carbonatação atmosférica no concreto são as principais causas na origem do fenômeno da corrosão (CASCUDO, 1997).

A ação dos íons cloreto provocam a destruição localizada da camada passiva que protege o aço, assim a corrosão desenvolve-se de forma profunda e localizada. Por outro lado, o dióxido de carbono reage com a matriz de cimento hidratada, conduzindo a uma diminuição do pH e, conseqüentemente, à despassivação da armadura, gerando um processo de corrosão de forma generalizada (XIE *et al.*, 2019).

Diferente da carbonatação atmosférica, a cura por carbonatação é a exposição do concreto recém-moldado à altas concentrações de CO₂ em uma determinada pressão, por um tempo limitado, técnica a qual foi recentemente relatada para oferecer uma melhoria nas propriedades físico-mecânicas e características de durabilidade do concreto (PIZZOL *et al.*, 2014). A taxa de reação da cura por carbonatação é governada principalmente pela difusão de CO₂, conforme observado por Haghighi, Shao e Ghoshal (2015), que pode ser influenciada pela concentração e pressão do gás CO₂ no interior da câmara, assim como tempo de cura.

A pressão de CO₂ está intimamente relacionada à difusão de CO₂. A alta pressão permitiu que o CO₂ penetrasse na densa matriz de cimento e também acelerou a dissolução do gás CO₂ em solução aquosa, resultando na rápida taxa de carbonatação. Durante o progresso da carbonatação, a matriz de cimento tornou-se cada vez mais densa, levando à diminuição da taxa de carbonatação. Nesta condição, a alta pressão de CO₂ poderia facilitar a carbonatação profunda (FERNÁNDEZ BERTOS *et al.*, 2004). Assim, a alta pressão de CO₂ pode promover a carbonatação e aumentar o desenvolvimento de resistência, enquanto o consumo de energia de alta pressão deve ser considerado durante a aplicação prática.

Várias propriedades do concreto podem ser melhoradas pela cura por carbonatação como: resistência mecânica, módulo de elasticidade, resistência à sulfato, resistência ao gelo e degelo, absorção de água e penetração de íons cloreto (JERGA, 2004; ROSTAMI, *et al.*, 2012; MO; PANESAR, 2012).

No entanto, observa-se que o estudo sobre a combinação de mecanismos de degradação é algo relativamente recente. Assim, apesar da ação combinada destes agentes ser uma realidade, ainda não há consenso sobre o efeito da cura por carbonatação na penetração de cloretos no concreto.

No que diz respeito ao efeito da carbonatação atmosférica sobre a penetração de cloretos, sabe-se que a carbonatação modifica a microestrutura e altera o pH do concreto, influenciando diretamente a difusão de cloretos no concreto. Dessa forma, a difusão é afetada pela alteração microestrutural, que provoca uma diminuição na quantidade de cloretos penetrada, ou, pelo contrário, através da redução do pH que pode agir liberando os cloretos quimicamente fixados e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de cloretos livres para o interior do concreto (LIU *et al.*, 2017b).

Por outro lado, a cura por carbonatação aprimora a durabilidade do concreto devido aos resultados proporcionarem uma microestrutura mais densa. Assim, a cura por carbonatação pode ser utilizada para substituir os tipos de cura convencionais, visando alcançar alta resistência inicial e aumentar a durabilidade do concreto, armazenando permanentemente dióxido de carbono na forma de carbonatos de cálcio estáveis, além de benefícios econômicos e técnicos, que podem motivar o sequestro de CO₂ por meio do concreto (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011).

Com base na linha existente de fundição de concreto, a *Carboncure Technology*, implementou um processo de carbonatação em misturas de concreto frescas durante sua fase de mistura. O CO₂ foi injetado no caminhão betoneira, onde as pastas de cimento foram carbonatadas.

Desse modo, o principal questionamento a orientar o presente estudo refere-se aos efeitos da pressão e do tempo da cura por carbonatação na penetração de íons cloreto.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a durabilidade de concretos que foram submetidos à cura por carbonatação por diferentes tempos de cura e pressão no interior de uma câmara. Pretende-se verificar a partir dos parâmetros estudados se a cura por este método se apresenta como uma alternativa para reduzir a penetração de cloretos no interior do concreto.

Em decorrência ao objetivo principal, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver uma câmara de cura por carbonatação, capaz de atingir 25 Psi de pressão interna, com a intenção de avaliar sua eficiência e estanqueidade, bem como realizar ensaios em amostras de concreto e validá-las.
- Caracterizar as amostras de concreto, avaliando os efeitos da variação de tempo e pressão da cura por carbonatação, elucidando a profundidade da carbonatação via pulverização de fenolftaleína.
- Investigar o comportamento da carbonatação baseada na variação de massa dos concretos carbonatados, assim como, os efeitos na hidratação subsequente em água saturada com cal, por um período de 27 dias, analisando a profundidade de carbonatação após essa fase.
- Analisar o comportamento da cura por carbonatação diante da penetração de íons cloreto no concreto, onde foram adotadas condições de ciclos de imersão em solução de cloretos e secagem ao ar.
- Verificar o desenvolvimento da microestrutura e a sua correlação com as propriedades de durabilidade, por meio da análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1.2. JUSTIFICATIVAS

Nas últimas décadas, o entendimento da cura por carbonatação recebeu progressos substanciais, com inovações para argamassas e concretos feitos de ligantes convencionais e alternativos, mas sua aplicabilidade torna-se um desafio para a execução in loco.

Uma das características próprias da cura por carbonatação que reduz os apelos para aplicações em concreto armado é o pH ácido, mesmo que este possa ser parcialmente recuperado com uma adequada hidratação subsequente à cura. Sendo assim, a permeabilidade reduzida na área externa funciona como um escudo mais denso, enquanto a área interna permanece com hidratação normal (ZHANG; SHAO, 2016b).

A Tabela 1 fornece um resumo comparativo do desempenho do concreto afetado pela cura por carbonatação e pela cura a vapor convencional. Ao contrário do concreto curado a vapor, o concreto curado por carbonatação apresenta uma permeabilidade reduzida e maior resistência a várias deteriorações comumente encontradas no ambiente de serviço.

Tabela 1 – Comparação da cura por carbonatação com a cura convencional no desempenho do concreto

Autor	Ano	Propriedades	Condições Experimentais	Efeito	
				Cura por carbonatação	Cura Convencional
Rostami; Shao; Boyd	2011	Permeabilidade	RCPT	Reduz	Aumenta
			Absorção de água	Reduz	-
Zhang; Shao	2016a		Ciclos molhagem/secagem (cloretos)	Reduz	-
Zhang; Shao	2016b		Resistividade elétrica	Aumenta	Reduz
Rostami; Shao; Boyd	2011	Resistência ao ambiente	Ataque por sulfato	Aumenta	Reduz
			Ataque ácido		
Zhang; Shao	2018		Gelo - degelo	Aumenta	Reduz

FONTE: O autor (2020)

No entanto, a redução da alcalinidade induzida pela cura por carbonatação acarreta preocupações com a corrosão. A neutralização do pH

altamente alcalino do concreto e a presença de íons cloreto nas proximidades da superfície do aço podem destruir a camada de passivação protetora e iniciar a corrosão (ZHANG; SHAO, 2016a).

Geralmente dois fatores contribuem para a corrosão do concreto armado: íons cloreto e a redução da alcalinidade devido à carbonatação, podendo estes fatores agir simultaneamente.

Logo, um concreto armado, simultaneamente submetido à penetração de cloretos e à carbonatação torna-se mais vulnerável do que a ação individual dos dois fatores (YE *et al.*, 2016). Estudos mostraram que o pH reduzido causado pela carbonatação reduziu o valor limite do teor de cloreto necessário para iniciar a corrosão da armadura (GLASS; BUENFELD, 1997). Consequentemente, a corrosão começa com um menor teor de cloreto, já que o concreto foi exposto à carbonatação simultaneamente (HUSSAIN; AL-MUSALLAM; AL-GAHTANI, 1995). A taxa de corrosão também pode ser aumentada à medida que o pH reduz e o conteúdo de cloreto aumenta (ALONSO; ANDRADE; GONZALEZ, 1988; GLASS; PAGE; SHORT, 1991).

A cura por carbonatação constitui a exposição dos corpos de prova à ação do CO₂ no interior de uma câmara, utilizando parâmetros como o tempo e a pressão de CO₂ no processo, a fim de que os corpos de prova alcancem as condições ideais de penetração de CO₂.

Os diferentes parâmetros utilizados no interior da câmara influenciam na carbonatação, pois é nessa etapa que serão desenvolvidas propriedades que interferem nos resultados dos ensaios. A cura por carbonatação foi considerada para formar uma camada densa na superfície do concreto via depósito de carbonatos. O menor volume de poros e o menor tamanho de poro podem ser responsáveis pela redução da permeabilidade, melhora na resistência inicial e aumento na resistência à deterioração. Em última análise, os diferentes parâmetros de cura podem alterar a velocidade de penetração da frente de carbonatação. No entanto, não há normatização que padronize esta etapa e assim, cada pesquisador têm utilizado diferentes parâmetros de cura por carbonatação.

Frente ao exposto, pode-se dizer que os avanços nos estudos da cura por carbonatação são fortemente dependentes da pressão e do tempo adotados no período de cura. Sendo assim, estruturas de concreto armado são fortemente dependentes das considerações das incertezas de deteriorações comumente encontradas no ambiente de serviço, como o ataque de cloretos. A elaboração de uma pesquisa científica que preencha essa lacuna de conhecimento contribui para a formação do conhecimento científico, justificando assim o desenvolvimento desta dissertação.

Uma investigação mais aprofundada deve se preocupar com a rede de processamento e o controle de qualidade para obter um desempenho consistente dos produtos os quais fizeram utilização da técnica.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está estruturado em seis capítulos. Uma breve descrição sobre o que é abordado em cada capítulo é apresentada na sequência.

O Capítulo 1 apresenta a introdução do assunto escopo da pesquisa, contextualizando sobre corrosão do aço, penetração de íons cloreto e cura por carbonatação, assim como os objetivos e justificativa.

No Capítulo 2, é discutido acerca da carbonatação de materiais cimentícios. Para tal, são abordadas as diferenças da cura por carbonatação e da carbonatação atmosférica, bem como os fatores que influenciam e as condições das etapas referentes a mesma.

Ao longo do Capítulo 3 discorre-se sobre a ação de íons cloreto em materiais cimentícios. Nesse caso, são apresentados os mecanismos de transporte e de penetração de íons cloreto, os efeitos dos ciclos de molhagem e secagem, assim como os ensaios para medir o teor de cloreto no concreto.

O Capítulo 4 é composto pelo programa experimental da presente pesquisa. Nesse capítulo são apresentados os materiais utilizados (e suas respectivas caracterizações), os métodos adotados para a realização dos ensaios propostos e a estatística utilizada para o tratamento dos dados.

No Capítulo 5 são expostos os resultados obtidos com o desenvolvimento do programa experimental da presente pesquisa. A discussão acerca desses dados também é fomentada, corroborando com os resultados de outros autores.

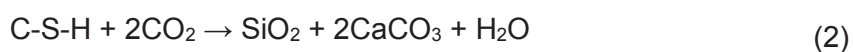
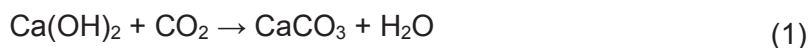
Ao longo do Capítulo 6 é apresentada as considerações finais acerca dos resultados, bem como a produção científica durante o mestrado.

2. CARBONATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Neste capítulo são apresentados os mecanismos de reação referentes à carbonatação atmosférica e da cura por carbonatação, os fatores que influenciam o processo de cura e os aspectos referentes à durabilidade.

2.1. MECANISMOS DA CARBONATAÇÃO ATMOSFÉRICA

O concreto curado é exposto ao ar atmosférico com uma concentração de dióxido de carbono de aproximadamente 0,03%, que reage com os produtos de hidratação da pasta do cimento endurecido e forma carbonato de cálcio. Esta carbonatação, após hidratação avançada do cimento e sob uma pressão atmosférica de CO_2 é referida como carbonatação atmosférica. Assim, a reação de carbonatação ocorrem principalmente entre Ca(OH)_2 e o CO_2 , representada pela Equação (1) (BUKOWSKI; BERGER, 1979). O C-S-H também é suscetível à descalcificação na presença de CO_2 , produzindo CaCO_3 e sílica gel, seguindo a Equação (2) (GOODBRAKE; YOUNG; BERGER, 1979b).



O CO_2 que reage com o Ca(OH)_2 , formando o CaCO_3 , de acordo com a Equação (1), reduz a concentração de hidróxido na solução de poros do concreto, fator que leva a uma diminuição do pH do concreto de 13,0 para aproximadamente 9,0, promovendo a destruição do filme de passivação e induzindo a corrosão na armadura (PAPADAKIS; VAYENAS; FARDIS, 1991; CHANG; CHEN, 2006).

Chen, Thomas e Jennings (2006) observaram que a carbonatação atmosférica inflige efeitos prejudiciais ao concreto armado quando relacionada

a sua durabilidade. A descalcificação da pasta de cimento enfraquece a zona de transição na interface da pasta de cimento com o agregado e aumenta a suscetibilidade a retração com o resultado da decomposição do C-S-H.

Segundo Bonen e Sarkar (1995), o pH da solução dos poros desempenha um papel importante no fenômeno de carbonatação, sendo responsável por toda a mudança na composição química do concreto. Geralmente para um concreto em idades avançadas, o dióxido de carbono reage com quase todas as fases dos produtos de hidratação, principalmente o hidróxido de cálcio. Enquanto o papel do hidróxido de cálcio é predominante, outros compostos de cimento hidratados também são envolvidos no processo.

Assim, o mecanismo dessa reação requer a dissolução do dióxido de carbono na solução dos poros formando um ácido carbônico fraco, que se dissocia em íons hidrogênio e carbonato. Para o concreto fresco, é mais importante considerar o efeito da carbonatação na fase anidra. Sendo assim, pode-se afirmar que o dióxido de carbono se dilui na umidade presente na estrutura dos poros, formando ácido carbônico. Este ácido reage com alguns componentes da pasta de cimento hidratada e resulta em água e carbonato de cálcio (CaCO_3). O composto que reage rapidamente com ácido carbônico (H_2CO_3) é o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O carbonato de cálcio não deteriora o concreto, porém durante a sua formação consome os álcalis da pasta e reduz o pH. Essa redução de pH compromete a passivação do aço e contribui para iniciar o processo de corrosão (BERGER; YOUNG; LEUNG, 1972).

O foco do presente trabalho é na cura por carbonatação, ou seja, o concreto submetido à ação de uma alta concentração de CO_2 nas primeiras idades. Este tipo de mecanismo, escopo da dissertação, será detalhado a seguir.

2.2. MECANISMOS DA CURA POR CARBONATAÇÃO

Materiais ricos em cálcio, incluindo assim o concreto, reagem potencialmente com o dióxido de carbono, independentemente da idade do concreto. A cura por carbonatação, no entanto, refere-se ao tratamento com

dióxido de carbono em um concreto recém-moldado. Alguns autores encontraram que a cura por carbonatação melhora as propriedades mecânicas do concreto (BERGER; YOUNG; LEUNG, 1972; YOUNG; BERGER; BREESE, 1974; GOODBRAKE; YOUNG; BERGER, 1979a).

Este tipo de cura se distingue da carbonação que ocorre em ambiente atmosférico. Enquanto a cura precoce é intencionalmente aplicada em um concreto recém-moldado, a fim de acelerar o desenvolvimento de resistência, a carbonatação atmosférica é uma reação indesejável de dióxido de carbono com concreto durante sua vida útil (NEVILLE, 2015).

Na cura por carbonatação, o CO_2 é introduzido no concreto e reage com o silicato dicálcico (C_2S) e o silicato tricálcico (C_3S), contribuindo para um aumento da resistência inicial do concreto, de acordo com as Equações (3) e (4) (YOUNG; BERGER; BREESE, 1974; GOODBRAKE; YOUNG; BERGER, 1979a).



De acordo com as Equações (3) e (4), a cura por carbonatação gera composições de silicato de cálcio (C-S-H) e carbonatos de cálcio (CaCO_3). É possível observar que nenhum hidróxido de cálcio é produzido através da carbonatação do C_2S e C_3S . Assim, a fase de ligação gerada pelo processo de carbonatação oferece alta resistência inicial, dentro de alguns minutos até algumas horas (YOUNG; BERGER; BREESE, 1974).

O processo da cura por carbonatação pode ser realizado, em média, dentro de 24 horas após a moldagem do concreto. As reações representadas pelas equações supracitadas podem ocorrer simultaneamente. Diferente da carbonatação que ocorre em ambiente atmosférico, na cura por carbonatação haverá a fase de hidratação subsequente, para promover uma maior hidratação

do material gerado, produzindo as fases de cimento convencional hidratado, como o próprio hidróxido de cálcio, podendo resultar em um material com uma durabilidade superior ao concreto convencional (BERGER; YOUNG; LEUNG, 1972).

2.3. FATORES QUE INFLUENCIAM A CURA POR CARBONATAÇÃO

No estudo realizado por Bukowski e Berger (1979), foi observado que a concentração de CO_2 e a umidade relativa durante a exposição ao dióxido de carbono são fatores importantes que afetam a cura por carbonatação. Em outras atividades de pesquisa conduzidas por Goodbrake, Young e Berger (1979a), observa-se uma correlação das reações anidra de C_3S e C_2S durante o período de carbonatação. Parâmetros como temperatura, tempo de cura, umidade relativa e pressão de dióxido de carbono também foram observados como importantes.

Inicialmente, a cura por carbonatação foi aplicada em amostras de argamassa, conforme Klemm e Berger (1972). Posteriormente, segundo El-Hassan, Shao e Ghoulleh (2013), sua aplicação foi em blocos de alvenaria e outros produtos de concreto, conforme observado por Ahmad *et al.* (2017) e Zhang e Shao (2016b).

Na maioria dos estudos, a cura por carbonatação de materiais à base de cimento Portland geralmente é realizada sob temperatura ambiente (20 - 25° C). No entanto, a temperatura pode afetar a taxa de reação por vários meios. Temperaturas elevadas promovem a difusão de CO_2 , mas diminuem sua solubilidade aquosa. Além disso, um estudo realizado por Abdullahi *et al.* (2016) relatou que a alta temperatura (45° C) aumentou a penetração de CO_2 para o interior do concreto, gerando assim um aumento do sequestro de CO_2 , o qual continuamente reduziu a porosidade do concreto nas primeiras idades.

Foi observado por Shi, He e Wu (2012) que as reações químicas durante a exposição ao CO_2 ocorrem principalmente nos primeiros 120 minutos, analisando o ensaio realizado em condição de temperatura ambiente.

Um estudo realizado Dheilly *et al.* (2002) utilizaram hidróxido de cálcio em pó para verificar a influência da temperatura entre 10 e 40° C na carbonatação, observando assim que quanto maior a temperatura, menor a cinética de carbonatação.

Segundo Beruto e Botter (2000), a crosta de carbonato de cálcio formada ao redor dos grãos de hidróxido de cálcio não inibe a carbonatação. Dessa forma, a diminuição cinética com o aumento da temperatura foi, portanto, atribuída à diminuição da solubilidade do cálcio.

A retenção de água também é afetada pela temperatura. Para uma determinada umidade relativa, um aumento de temperatura afeta as propriedades de retenção de água dos materiais cimentícios (DROUET; POYET; TORRENTI, 2015). Como o teor de água afeta tanto a difusão de CO₂ quanto as reações químicas, prever a influência das modificações de retenção de água induzidas pela temperatura na carbonatação se torna um fator complexo. Além disso, a temperatura também afeta o transporte de água, uma vez que a secagem do concreto é mais rápida quando a temperatura é aumentada (CERNY; DRCHALOVA; ROVNANÍKOVÁ, 2001). Nesta perspectiva, a interação entre a carbonatação e o transporte de água parece ser essencial e até mais importante do que a temperatura ambiente.

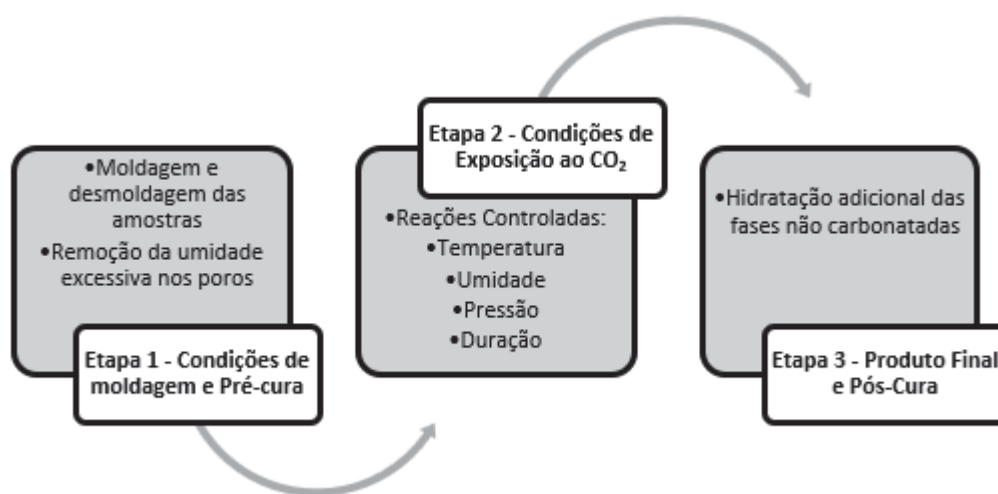
O mecanismo da cura por carbonatação está diretamente relacionado ao teor de água no interior do concreto. A menor saturação dos poros facilita a difusão de dióxido de carbono no material. Por outro lado, a hidratação completa do cimento apresenta uma menor permeabilidade ao gás. Assim, a água é um ingrediente essencial para a carbonatação, mas sua presença precisa ser adequadamente proporcional às taxas de reações ideais (BERGER; YOUNG; LEUNG, 1972).

A água existente no material cimentício hidratado, especialmente durante o processo de cura, depende principalmente da rede de poros, bem como a umidade relativa externa. As trocas de umidade em materiais cimentícios ocorrem entre a rede de poros e a atmosfera até que um equilíbrio seja estabelecido (BELLEGHEM *et al.*, 2016).

2.4. CONDICIONAMENTO PARA CURA POR CARBONATAÇÃO

Diversas variáveis compõem o processo da cura por carbonatação. Uma abordagem de processamento composta por três etapas será apresentada e descrita conforme Figura 1.

Figura 1 - Procedimentos de cura por carbonatação adotados em laboratório



FONTE: O autor (2020)

2.4.1. Condições de Pré-Cura

A pré-cura começa após a moldagem do concreto e antes da exposição ao CO_2 , e implica na remoção controlada de parte da água da amostra. Esta etapa é de particular importância para uma carbonatação eficaz. Como as reações mais pertinentes ocorrem no estado aquoso, uma quantidade ideal de água precisa ser garantida antes da carbonatação. O teor excessivo de água pode limitar a reação, bloqueando a difusão do CO_2 para os reagentes (SHI; HE; WU, 2012). De acordo com a Tabela 2, são vários estudos que adotam as condições de pré-cura. As faixas de tempo e umidade relativa utilizadas são de 20 a 25° C e 40 a 60%, respectivamente.

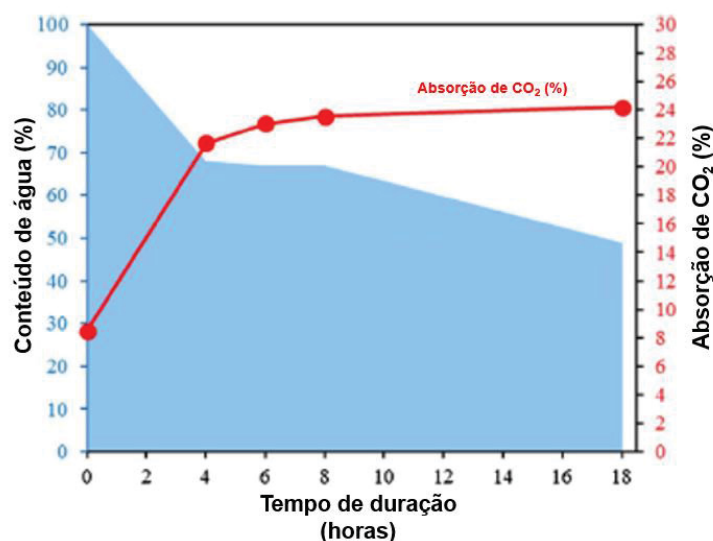
Tabela 2 - Dados das condições de pré-cura das principais pesquisas sobre cura por carbonatação

Autor	Ano	Relação água/cimento	Condições	Duração
Jang; Lee	2016	0,5	20 °C	24 hrs
Mo; Zhang; Deng	2016	0,4	Etapa1: 23 ± 2 °C, 98% UR; Etapa 2: 30-40% UR	Etapa 1: 9 dias; Etapa 2: 2 dias
Zhang; Cai; Shao	2016	0,4	25 °C, 50 ± 5% UR	10, 11 hrs
Zhan; Poon; Shi	2016	0,32 – 1,7	25 °C, 50% UR	6 hrs
He <i>et al.</i>	2016	0,35	25 °C, 60 ± 5% UR	6 hrs
Junior <i>et al</i>	2015	0,7	60% UR	6 hrs
El-Hassan; Shao; Ghouleh	2013	0,4	25 °C, 50 UR	4, 6, 8, 18, 336 hrs
Mo; Panesar	2012	0,5	23 ± 2 °C 90% UR	24 ± 2 hrs
Rostami; Shao; Boyd	2011	0,36	25 °C, 60% UR	18 hrs

FONTE: O autor (2020)

El-Hassan, Shao e Ghouleh (2013) investigaram o papel da pré-cura em um processo de cura por carbonatação de uma unidade de alvenaria de concreto (CMU). Após a desmoldagem, a água é removida continuamente com a progressão da pré-cura. As amostras carbonatadas foram submetidas a diferentes durações de pré-cura, as quais revelaram que a maior perda de água inicialmente, promove maior absorção de CO₂. No entanto, os platôs de absorção de CO₂ ocorrem após uma perda de água de cerca de 40%, conforme observado na Figura 2. Para uma pré-cura eficaz, as amostras devem ser desmoldadas a fim de maximizar a área de superfície da amostra, para que ocorra evaporação da umidade e, posteriormente, a exposição das amostras ao CO₂.

Figura 2 - Variação da saturação na pré-cura



FONTE: Traduzido de El-Hassan, Shao e Ghoulch (2013).

2.4.2. Condições de exposição ao CO₂

A cura por carbonatação pode ser realizada em dois tipos de sistemas: fechado e/ou fluxo. Embora este último seja apresentado como opção de energia intensiva, o sistema fechado associa eficiências de reação mais altas devido à sua capacidade de suportar elevadas pressões de CO₂ (HAGHIGHI, 2012). Pesquisas experimentais são realizadas em vasos de pressão fechados, e os estudos sobre modelagem cinética são baseados principalmente em configurações de fluxo, onde condições de reação constantes são cuidadosamente controladas e monitoradas (HAGHIGHI; SHAO; GHOSHAL, 2015). A Tabela 3 apresenta as condições de exposição adotadas para a cura por carbonatação em diversos estudos realizados.

Tabela 3 - Condições da cura por carbonatação

Autor	Ano	Condições do CO ₂		Vácuo	Condições de Reação		Duração
		Concentração (%)	Pressão (Psi)		Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	
Ahmad <i>et al.</i>	2017	99,9	58,78	–	Ambiente	–	10 hrs
He <i>et al.</i>	2016	–	29,39	–	Ambiente	–	3 hrs
Jang; Lee	2016	5	14,69	–	20	60	28 dias
Zhang; Cai; Shao	2016	99,8	73,47	–	Ambiente	–	12 hrs
Abdullahi <i>et al.</i>	2016	99,5	44,08	–	30–45	65	1, 9 hrs
Tu; Guo e Poon.	2016	99,9	58,78	sim	Ambiente	–	24 hrs
Zhan; Poon; Shi	2016	99,5	16,16	sim	23	Sílica Gel	2 hrs
Mo; Zhang; Deng	2016	99,9	14,69	sim	Ambiente	–	1, 3, 14 dias
Ashraf; Olek; Tian	2016	99,9	14,69	–	60	94	60, 75 hrs
Junior <i>et al.</i>	2015	20	14,69	–	25	60	1, 24 hrs
El-Hassan; Shao; Ghoulé	2013	–	14,69	sim	Ambiente	–	2, 4, 96 hrs
Mo; Panesar	2012	99,9	14,69	sim	23 ± 2	–	7, 28, 56 dias
Rostam; Shao; Boyd.	2011	99,5	22,04	–	Ambiente	–	2 hrs
Monkman; Shao	2010	99,5	22,04	sim	Ambiente	–	2 hrs
Fernández-Carrasco <i>et al.</i>	2008	Supercrítica	1050,38	–	40	–	4 hrs

FONTE: O autor (2020)

A taxa de reação da cura por carbonatação é governada principalmente pela difusão de CO₂, que é fortemente influenciada pela concentração e pressão parcial do gás CO₂ (HAGHIGHI; SHAO; GHOSHAL, 2015). Estudos de laboratório empregam principalmente pressões de CO₂ de 14,69 a 73,47 Psi, valores que correspondem em pressão atmosférica 1 e 5 atm, respectivamente (AHMAD *et al.*, 2017); ocasionalmente, esses estudos realizam vácuo antes da injeção de CO₂ (EL-HASSAN; SHAO; GHOULEH, 2013; ZHAN; POON; SHI, 2016).

Na maioria dos estudos, a carbonatação precoce de materiais à base de cimento Portland geralmente é realizada sob temperatura ambiente (20 a 25° C).

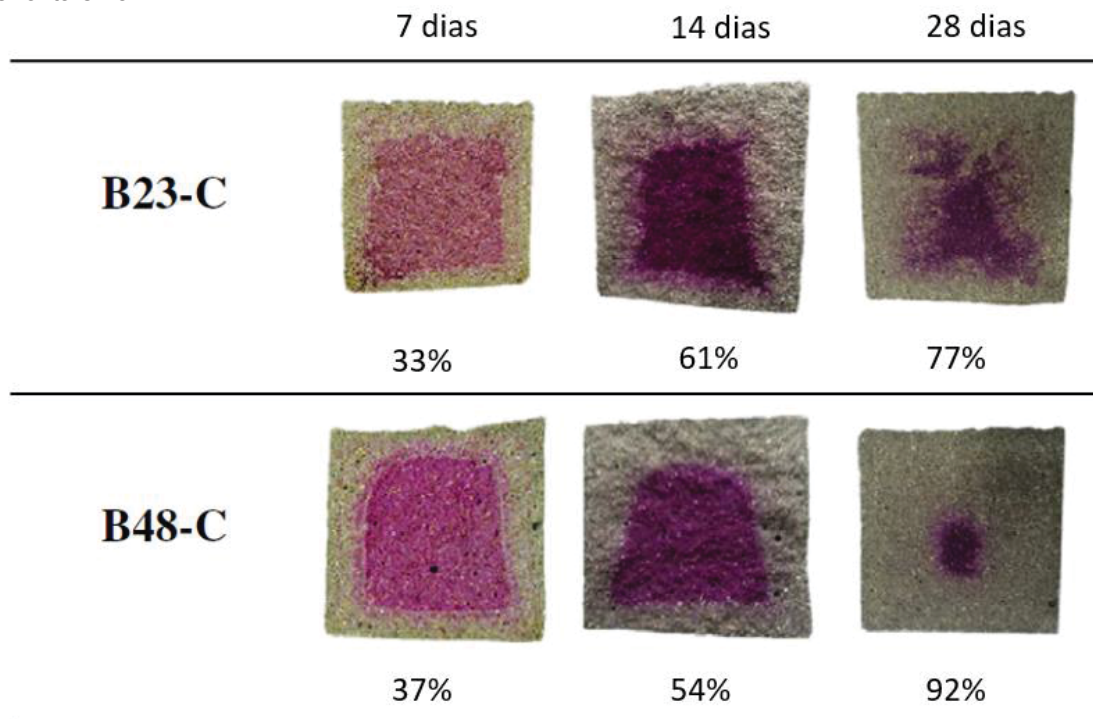
Para a umidade relativa do ar (UR), normalmente os estudos adotam valores de 60 a 70% em condições de cura. Logo, uma UR acima de 90% é usada ocasionalmente para evitar a evaporação da água em cenários de temperatura elevada (ASHRAF; OLEK, 2016).

Com base na Tabela 3 é possível relacionar algumas conclusões importantes obtidas por diferentes condições de cura por carbonatação. Em um estudo realizado por Ahmad *et al.* (2017), foi possível observar que a resistência à compressão aumentou com o tempo de duração da cura por carbonatação, embora em taxas reduzidas e que utilizando uma pressão de 60 Psi por um período de 10hrs, as amostras apresentaram um aumento da resistência à compressão e absorção de CO₂.

O aumento da resistência a compressão foi relatado por Mo, Zhang e Deng (2016), onde a formação de CaCO₃ causou densificação da microestrutura associada a uma diminuição no tamanho do diâmetro dos poros e uma redução no volume total dos poros. Portanto, melhorou a resistência à compressão das pastas. Isso levou a uma mudança do diâmetro dos poros de 0,3 - 3 µm antes da carbonatação para menos de 0,1 µm após a carbonatação, gerando uma resistência à compressão de até 44,1 MPa, que era aproximadamente treze vezes maior que as amostras as quais não passaram pela cura por carbonatação.

Jang e Lee (2016), analisaram o grau de carbonatação medido por meio de um indicador de fenolftaleína, conforme a Figura 3. O grau de carbonatação do B23-C, feito com cimento comum, aumentou constantemente até os 14 dias, resultando em 77% da área total sendo carbonatada aos 28 dias. Em contraste, o grau de carbonatação do B48-C, feito com cimento Portland rico em belita, aumentou constantemente em todas as idades, resultando em 92% da área total carbonatada aos 28 dias.

Figura 3 - Grau de carbonatação de B23-C e B48-C medido por meio de um indicador de fenolftaleína.



FONTE: Traduzido Jang e Lee (2016)

Sendo assim, a localização de tal reação não é apenas limitada aos poros capilares onde a carbonatação ocorre na amostra, mas também surge na zona de transição interfacial entre a camada interna do C-S-H e a camada externa de partículas de belita não reagidas.

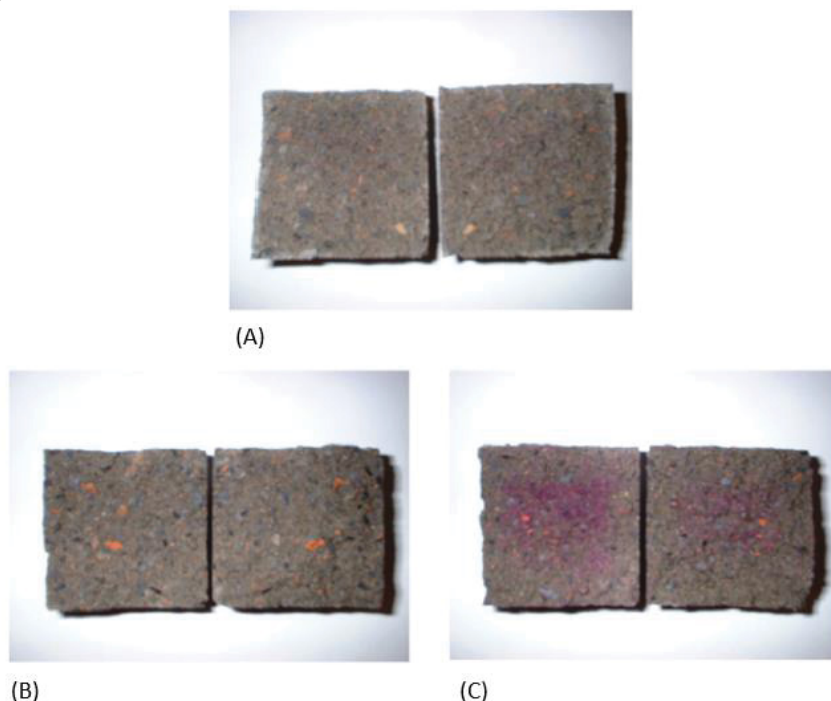
2.4.3. Condições de Pós-cura

A pós-cura é realizada após o período da carbonatação, e permite uma hidratação adicional das fases hidráulicas residuais que não reagiram. A evaporação de água devido a fase de pré-cura deve ser devidamente compensada nesta etapa para assegurar a reação hidráulica. Essa etapa se destaca pelo fato de o período de pós-cura proporcionar um ganho de resistência adicional à amostra, além de reestabelecer parte do pH devido a formação de portlandita. No estudo de Klemm e Berger (1972), a hidratação durante 3 dias após o período de cura por carbonatação foi realizada, gerando um aumento da resistência das amostras em 45%.

Investigações recentes (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; ZHANG; SHAO, 2016b; ZHANG; SHAO, 2016a; ZHANG; SHAO, 2018) confirmaram a necessidade de submeter a hidratação subsequente ao período de cura, visando maximizar a resistência à compressão. A pesquisa de He *et al.* (2016) observou que os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio indicaram que a porosidade e a estrutura dos poros da argamassa curada por carbonatação diminuíram após hidratação subsequente à cura por carbonatação.

Assim, este aumento na resistência pode ser contribuído para a hidratação das partículas de cimento que não reagiram nas amostras, o que é confirmado pela pulverização de solução de fenolftaleína na superfície fraturada das amostras, como mostrado no estudo realizado por Shi e Wu (2008). As amostras após a cura por carbonatação não revelaram qualquer cor de rosa púrpura, após aspersão da solução de fenolftaleína em sua superfície fraturada, como mostrado na Figura 4 (A). A amostra armazenada em ambiente seco por 28 dias após a cura por carbonatação, também não alterou a cor, de acordo com a Figura 4 (B). Porém, a amostra armazenada em ambiente úmido por 7 dias após a cura por carbonatação tornou-se rosa claro, o que pode contribuir para a hidratação dos minerais do cimento que não reagiram após a cura por carbonatação, conforme a Figura 4 (C).

Figura 4 - Aspersão de fenolftaleína em amostras curadas com por carbonatação e armazenados em diferentes ambientes por diferentes períodos de tempo: (a) imediatamente após a cura por carbonatação; (b) armazenado em local seco ambiente por 28 dias após a cura por carbonatação; (c) armazenado em ambiente úmido por 7 dias após a cura a cura por carbonatação.



FONTE: Shi e Wu (2008)

Como as amostras geralmente ficam relativamente secas após a cura por carbonatação, a migração de umidade do ambiente para a amostra após a cura por carbonatação é muito lenta. Assim, o aumento da resistência das amostras é muito lento. No entanto, pode-se esperar que a resistência das amostras armazenadas no ambiente úmido após a cura por carbonatação continue a aumentar com o tempo.

2.5. DESEMPENHO E DURABILIDADE DA CURA POR CARBONATAÇÃO

Há uma redução na absorção e permeabilidade do concreto após a cura por carbonatação, melhorando assim a sua durabilidade quanto a alguns processos de degradação, pois após o processo de cura ocorre a precipitação de CaCO_3 , formando uma microestrutura densa em sua superfície reduzindo a

porosidade do concreto (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; ZHANG; SHAO, 2016a).

Este efeito de densificação pode variar de acordo com as composições químicas do clínquer. Jang e Lee (2016) relataram que os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram que o cimento curado por carbonatação com alto conteúdo de alita resultou em uma maior conectividade da rede de poros, enquanto que o alto teor de belita reduziu a conectividade dos poros.

He *et al.* (2016) observaram a presença de etringita e C-S-H após hidratação subsequente ao período de cura por carbonatação e uma diminuição na estrutura dos poros do concreto, pois as formações adicionais de hidratos preencheram a estrutura dos poros.

Um estudo realizado por Zhang e Shao (2016a) também relatou que a porosidade foi reduzida com a hidratação subsequente à cura por carbonatação, onde os concretos carbonatados apresentaram menor porosidade e maior resistividade elétrica, comparados a referência não carbonatada. O estudo citado mostrou que a cura por carbonatação foi eficaz para acelerar o ganho de resistência à compressão em idades iniciais, dentro de 24 horas após a cura por carbonatação, concluindo que medições de resistividade elétrica inferem que as áreas carbonatadas exibem permeabilidade reduzida, indicando assim maior resistência à permeação a íons externos.

A menor permeabilidade também dificulta a saturação do concreto, a qual, associada ao tamanho dos poros, restringe a formação de cristais de gelo, intensificando a resistência à deterioração do gelo-degelo. A cura por carbonatação reduz o volume de poros capilares acessíveis à água no concreto. Consequentemente, a expansão de volume pela cristalização de gelo e a pressão infligida pode ser mitigada (ZHANG; SHAO, 2018).

Os concretos curados pela carbonatação são mais resistentes à penetração de cloreto. O teor total de cloreto no concreto carbonatado pode ser reduzido quando este é exposto à ciclagem de cloreto. Na profundidade de 10 a 25 mm a partir da superfície, a redução atinge mais de 50% pela cura por

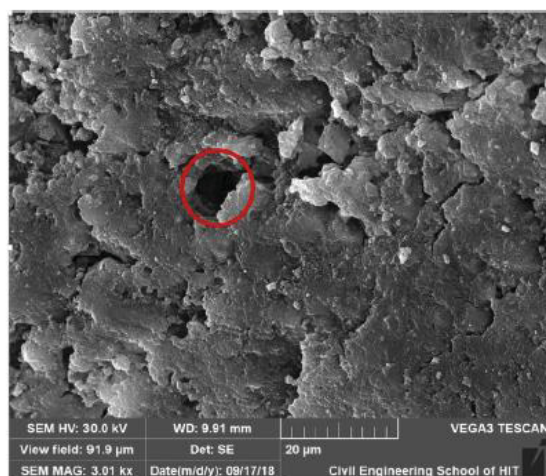
carbonatação (comparativamente com um concreto de referência não carbonatado), indicando assim, que a cura por carbonatação pode reduzir o risco de corrosão ou retardar a iniciação da corrosão no concreto em ambiente marinho (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; ZHANG; SHAO, 2016a).

Por fim, o ataque de sulfato também é mitigado. Rostami, Shao e Boyd (2011) conduziram um estudo simulando um ataque de sulfato em amostras as quais foram submetidas à cura por carbonatação. As amostras foram submersas em solução de sulfato de sódio a 5% e a expansão das amostras foi medida semanalmente. O estudo concluiu que o teor reduzido de hidróxido de cálcio nas amostras de concreto devido à carbonatação contribui para uma menor expansão e melhor resistência ao sulfato.

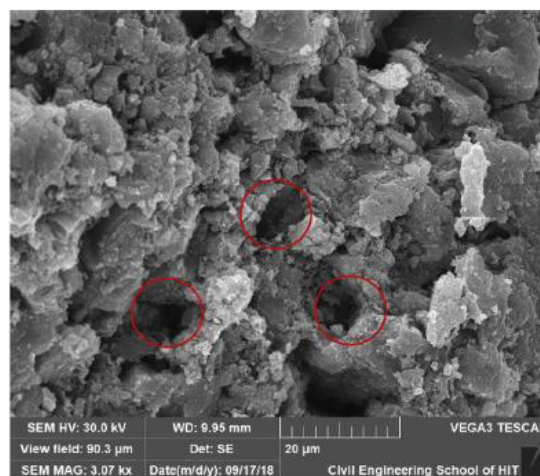
2.6. MICROESTRUTURA DA CURA POR CARBONATAÇÃO

As amostras curadas através da cura por carbonatação, é possível observar uma microestrutura mais densa devido à precipitação de CaCO_3 . Isso resulta em uma redução nas porosidades total e capilar, que na verdade, modificam as propriedades de transporte da pasta para exibir menor absorção e permeabilidade nos concretos (ZHANG; SHAO, 2016). Sendo assim, ensaios através da microscopia de varredura conduzidas por Chen e Gao (2019), é possível observar que em amostras retiradas de diferentes profundidades, conforme mostrado na Figura 5 (a) - (d), a microestrutura das camadas externas é muito densa. Para amostras retiradas de 10 a 15 mm, existem mais poros capilares grandes com diâmetro entre 5-10 μm e os produtos de hidratação parecem um pouco mais soltos do que na amostra de 0-5 mm. Com a profundidade ainda mais alta, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C_3S não hidratado podem ser observados, indicando que a carbonatação ocorreu de forma inadequada.

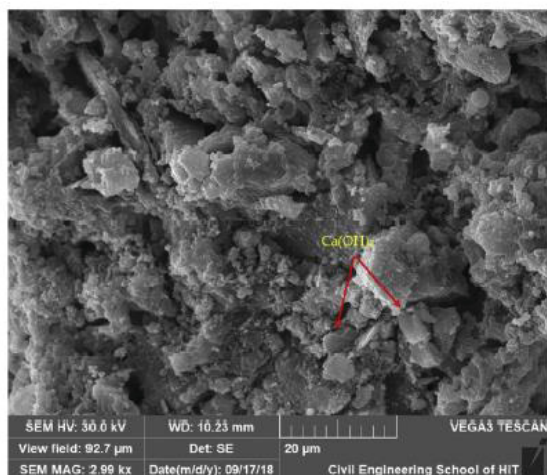
Figura 5 – Imagens de MEV de amostras retiradas de diferentes profundidades.



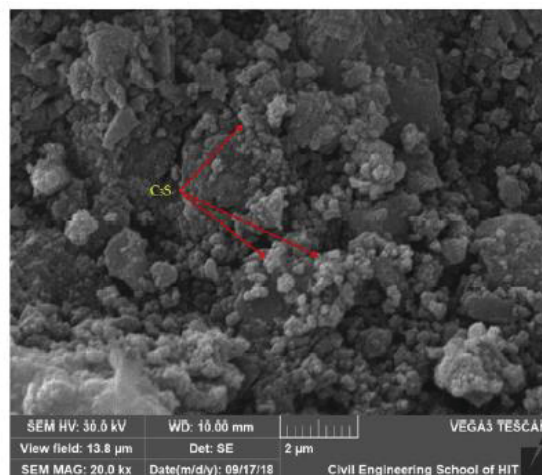
(a) 0-5mm / 2h pré-cura, 8h de cura por carbonatação



(b) 10-15mm / 2h pré-cura, 8h de cura por carbonatação



(c) 20-25mm / 2h pré-cura, 8h de cura por carbonatação

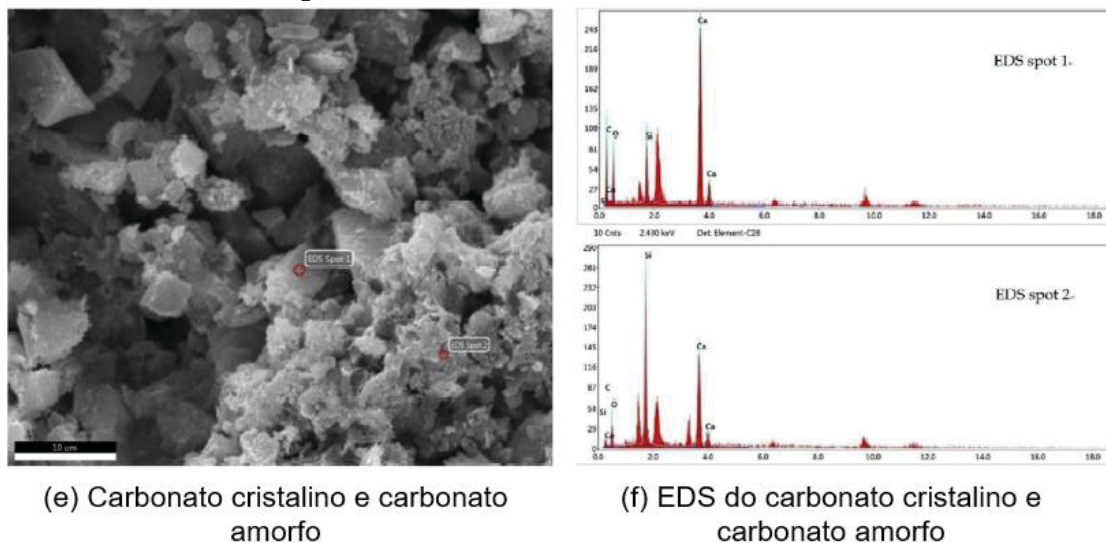


(d) 30-35mm / 2h pré-cura, 8h de cura por carbonatação

Fonte: Chen e Gao (2019)

Na Figura 6 (e) e (f), o carbonato cristalino e amorfo, bem como seus espectros EDS são apresentados. O cristal prismático é o CaCO_3 e o carbonato amorfo poderia ser produto da interação da hidratação e carbonatação dos clínqueres de cimento, que é conhecido como $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

Figura 6 – EDS do carbonato cristalino e amorfo



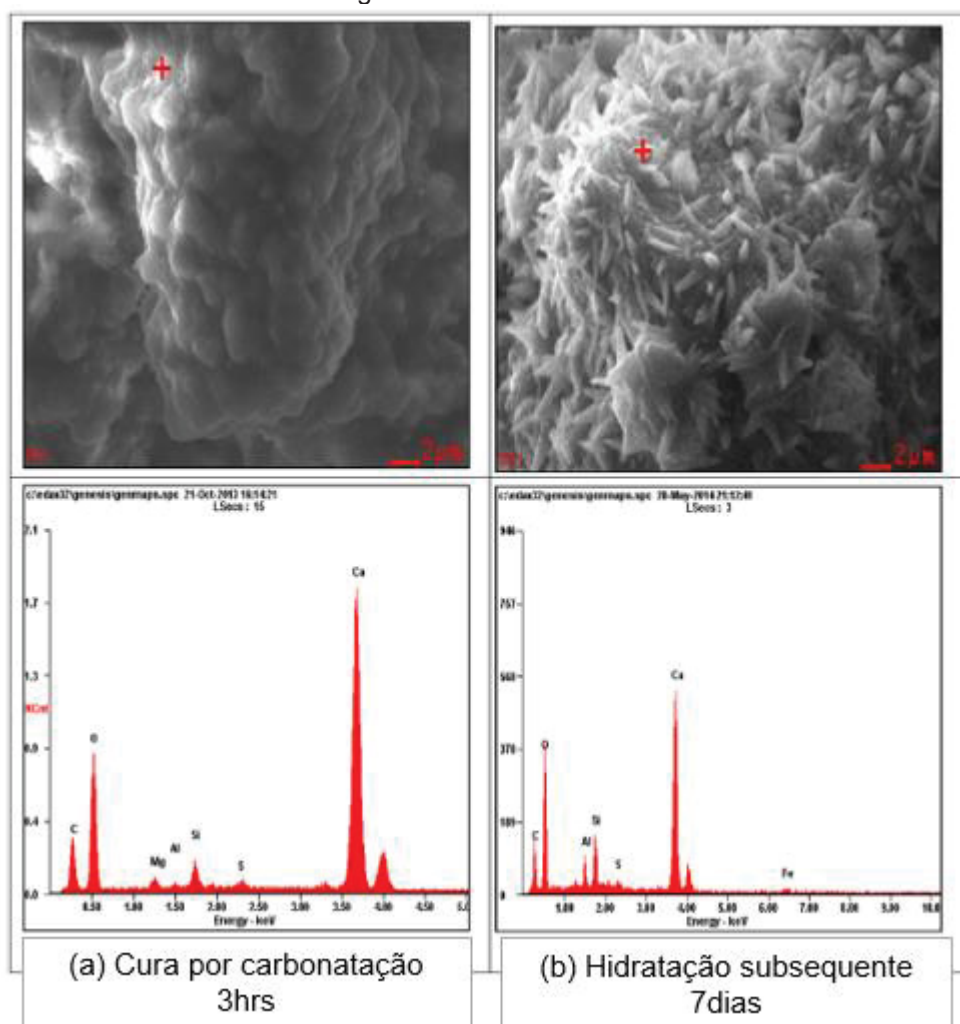
(e) Carbonato cristalino e carbonato amorfo

(f) EDS do carbonato cristalino e carbonato amorfo

Fonte: Chen e Gao (2019)

Este efeito de densificação varia de acordo com as composições minerais do clínquer. He *et al.* (2016) relataram o desenvolvimento da microestrutura do concreto submetido a hidratação subsequente à cura por carbonatação. Os cristais e partículas observados foram analisados por EDS quanto à composição, como mostrado na Figura 7. O espectro de EDS na Figura 7 (a) mostrou picos de alta intensidade para C, Ca, O e Si com uma proporção relativa de 1,0: 1,0: 0,2: 2,3. Isso, indica que carbonatos e gel de sílica foram misturados, o que poderia melhorar a resistência à compressão da amostra. A Figura 7 (b) revelou que a presença de Ca, O, C sugere que o cristal “parecido com um dente” pode ser CaCO_3 .

Figura 7 – Análise de EDS

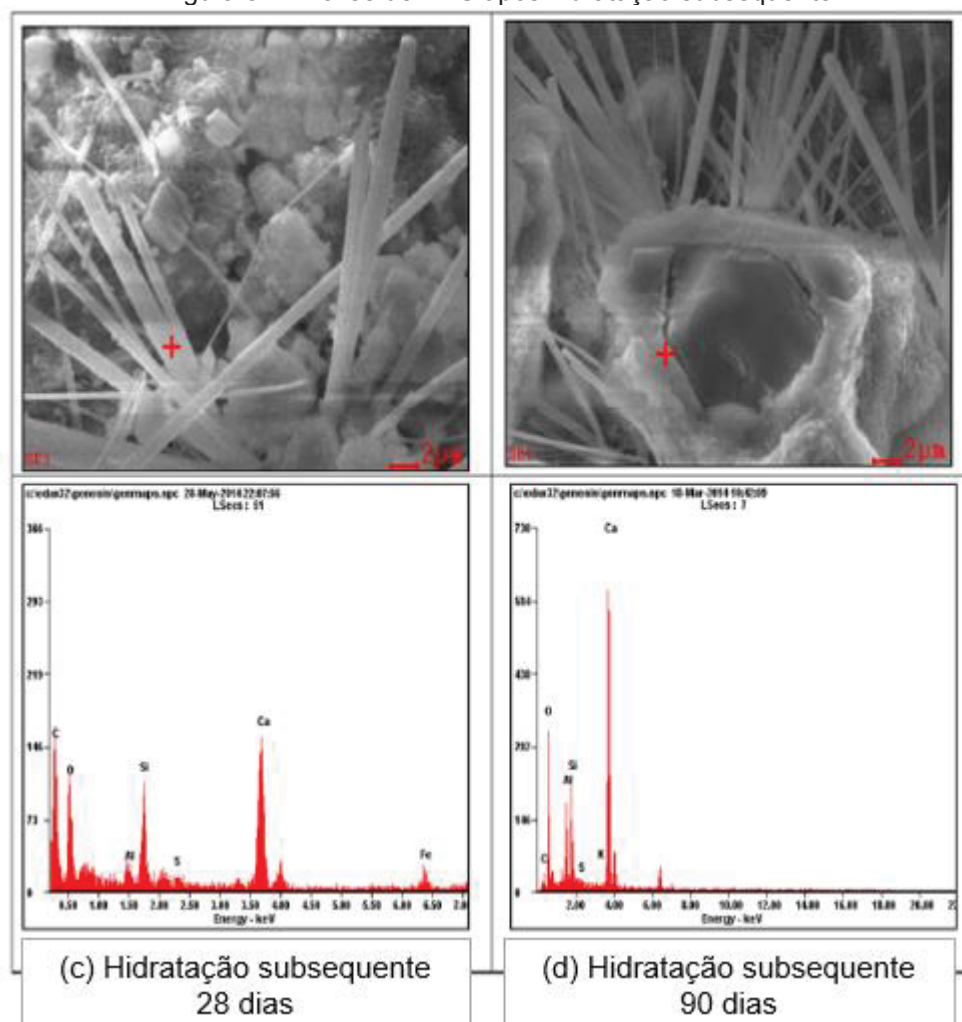


Fonte: HE *et al.* (2016)

O EDS dos cristais em forma de agulha na Figura 8 (c) revelou a presença de S, Al e Ca nas proporções de 1,0: 0,8: 3,7, o que sugeriu que esses cristais poderiam ser etringita. A Figura 8 (d) mostra que uma camada composta por C, Al, Ca e O, foi formada em torno de um grão de cimento não hidratado, gerando como resultado uma mistura de calcita, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gel C-S-H e sílica gel. De acordo com as análises de MEV e EDS, as partículas de cimento podem ser carbonatadas após 3 horas de cura por carbonatação, e o CaCO_3 formado desaparece após 28 dias de hidratação subsequente como resultado da hidratação de C_3A é produzido hidrato de

monocarbonaluminato de cálcio. Cristais de etringita em forma de agulha também foram formados durante a hidratação posterior.

Figura 8 – Análise de EDS após hidratação subsequente



Fonte: HE *et al.* (2016)

A carbonatação induz mecanismos que têm influências na estrutura dos poros, o que adiciona complexidade aos modelos de previsão. Além disso, a hidratação subsequente altera ainda mais a microestrutura da matriz cimentícia.

2.7. DISCUSSÃO FINAL SOBRE O CAPÍTULO

De modo geral, as principais conclusões em relação à cura por carbonatação encontradas na literatura são:

- Ao contrário da carbonatação atmosférica, a cura por carbonatação é um processo o qual o concreto é intencionalmente submetido a altas concentrações de CO_2 , em média, dentro de 24 horas após a moldagem do concreto.
- As reações químicas envolvem principalmente os componentes anidros (C_2S e C_3S) da pasta de cimento, que são ligadas com água e o CO_2 .
- A cura por carbonatação leva a um aumento da resistência à compressão, pois aumenta a densidade da camada externa do concreto, na qual há exposição direta ao CO_2 . No entanto, a etapa de pós-cura é essencial para garantir esse aumento de resistência.
- Outro benefício importante da cura por carbonatação, em termos de sustentabilidade, é a capacidade de armazenamento de carbono no concreto, já que o dióxido de carbono é quimicamente transformado em carbonatos.

Assim, fazendo uma breve revisão de literatura, observou-se que os estudos mais recentes (últimos 5 anos) acerca desse tema têm buscado:

- Investigar o impacto da duração da pré-cura e do tempo de duração da cura por carbonatação na resistência à compressão de pastas de cimento, evolução da profundidade de carbonatação, microestrutura e composição química da camada carbonatada (CHEN; GAO, 2019).
- Analisar o uso de cura por carbonatação para mitigar a desagregação superficial do concreto induzida pela exposição aos ciclos de gelo e degelo (ZHANG; SHAO, 2018).
- Avaliar os efeitos da pressão e duração da cura por carbonatação na resistência à compressão do concreto, variando pressões de 10 a 60 Psi, por um período de 1 a 10 horas (AHMAD *et al.*, 2017).

- Examinar a cura por carbonatação diante da penetração de íons cloreto no concreto, através de ciclos de imersão em solução de cloretos e secagem ao ar (ZHANG; SHAO, 2016a).

Dessa forma, nota-se que o escopo da presente pesquisa corrobora com a busca da comunidade científica por respostas quanto à cura por carbonatação. Analisando o diferencial da presente pesquisa, pode-se constatar que os parâmetros de pressão e tempo de cura por carbonatação apresentaram variações e diante delas é possível buscar respostas sobre seu comportamento a penetração de íons cloreto.

3. AÇÃO DE ÍONS CLORETO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A presença de íons cloreto é muito importante na deterioração do concreto armado, devido ao seu potencial de gerar corrosão do aço. Por isso é muito importante determinar as várias categorias de penetração íons cloreto em materiais cimentícios. Czarnecki e Nowak (2008) categorizam as fontes de íons cloreto em dois grupos. O primeiro grupo são os íons cloreto internos que vêm de aditivos contendo cloreto de cálcio, agregados contaminados e água do mar. O segundo grupo são os íons cloreto externos, relacionados à exposição da estrutura à água do mar, sais de gelo-degelo, e águas subterrâneas ou solos contaminados com cloreto. Os íons cloreto externos possuem maior presença em termos de iniciadores de corrosão do aço, em se tratando de um concreto armado.

Ababneh *et al.* (2003) categorizam também os íons cloreto dentro de dois grupos, de acordo com o estado que o cloreto se apresenta dentro do concreto. O primeiro grupo é referente aos íons cloreto combinados quimicamente com os aluminatos do cimento. O segundo grupo são os íons cloreto livres, que são os principais contribuintes para a corrosão do aço, presente nos poros do concreto e capazes de reagir com a camada de passivação.

3.1. MECANISMOS DE PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO

O transporte de cloreto no concreto é dependente da continuidade da rede de poros, da porosidade dos agregados e da pasta de cimento, da zona de transição entre eles e de quaisquer microfissuras existentes na interface entre a pasta e o agregado. Dependendo da força motriz, normalmente governada pelas condições ambientais, tais como umidade e temperatura, e o conteúdo interno de umidade do concreto, a absorção capilar de um líquido contendo sal ou a difusão de cloretos livres podem prevalecer ou agir simultaneamente em alguma combinação. Modos mistos de transporte de cloreto no concreto são comuns na prática (CASCUDO, 1997; NEVILLE, 2015).

Existem vários mecanismos pelos quais o transporte de cloreto pode ocorrer no concreto. Estes incluem permeabilidade, absorção devido a uma ação capilar, difusão sob a influência de um gradiente de concentração iônica e migração em um campo elétrico.

3.2. PROCESSO CORROSIVO DAS ARMADURAS DEVIDO AO ATAQUE DE ÍONS CLORETOS

A corrosão do aço pode ser definida como um processo de deterioração do material devido à ação química ou eletroquímicas do meio ambiente, resultando na perda de massa do material. A formação e estabilidade da camada passivadora sobre a superfície do aço dependem do equilíbrio existente entre o concreto e o aço. Dois fatores que reconhecidamente comprometem esse equilíbrio são as presenças de íons cloretos ou a redução do pH devido a carbonatação. A corrosão do aço reduz a área de seção transversal da barra de reforço, acelera a formação de fissuras no concreto e até resulta na fragmentação da cobertura do concreto, o que diminui a vida útil residual das estruturas de concreto armado (HAN, 2007).

As reações na pilha de corrosão ocorrem da seguinte forma: os íons hidroxila formados pela reação de oxidação na área catódica deslocam-se através do eletrólito para a área anódica, combinando-se com os íons Fe^{2+} disponíveis na superfície do metal, originando os produtos de corrosão. Essa reação forma o hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), um dos produtos da corrosão. No entanto, através de reações similares, são formados também compostos expansivos como o hidróxido de ferro expansivo ($2\text{Fe}(\text{OH})_3$) e o óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) (HELENE, 1993; ANDRADE, 2001).

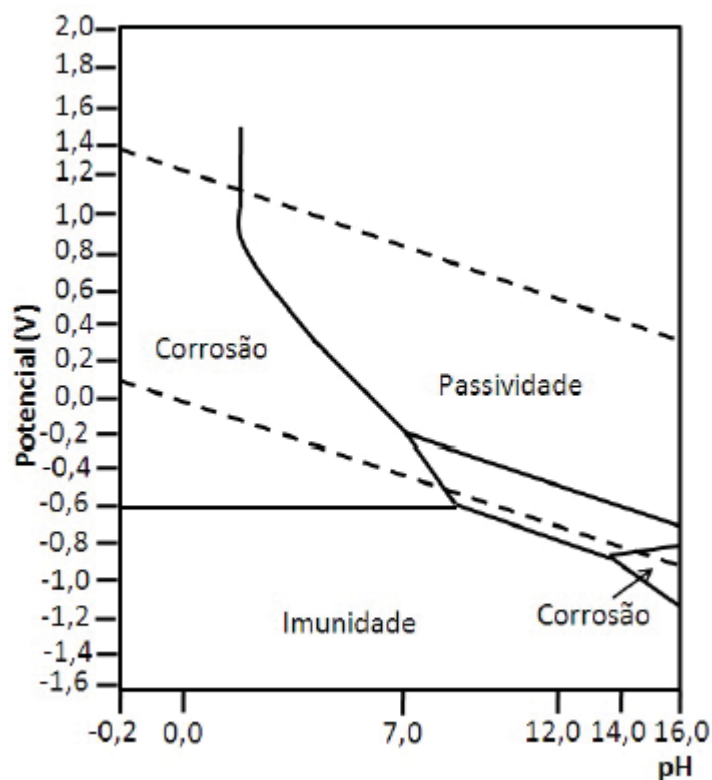
Segundo Helene (1993), o pH é uma das características mais importantes em praticamente todos os mecanismos de degradação, pois geralmente as deteriorações são iniciadas com a alteração desta importante característica química do material. A alta alcalinidade presente no interior do concreto, com pH entre 12,7 e 13,8, normalmente protege o aço das reações

de corrosão. Entretanto, essa proteção é válida desde que as condições de potencial e pH se mantenham estáveis.

Outra maneira de entender este processo é por intermédio do diagrama de Pourbaix para metal imerso em distintas soluções. A formação e estabilidade da camada passivadora sobre a superfície do aço dependem do pH do eletrólito em torno da armadura. No diagrama de Pourbaix, analisa-se as condições de equilíbrio do metal, através das condições de pH do eletrólito e o potencial da armadura. Cada região dessas é característica de um metal e depende do agente agressivo presente na solução onde ele está imerso.

Quando o concreto se encontra em condições normais, ou seja, sem a presença de agente agressor, tem-se uma condição de potencial e pH que propicia a passivação, como representado na Figura 9 (POURBAIX, 1974).

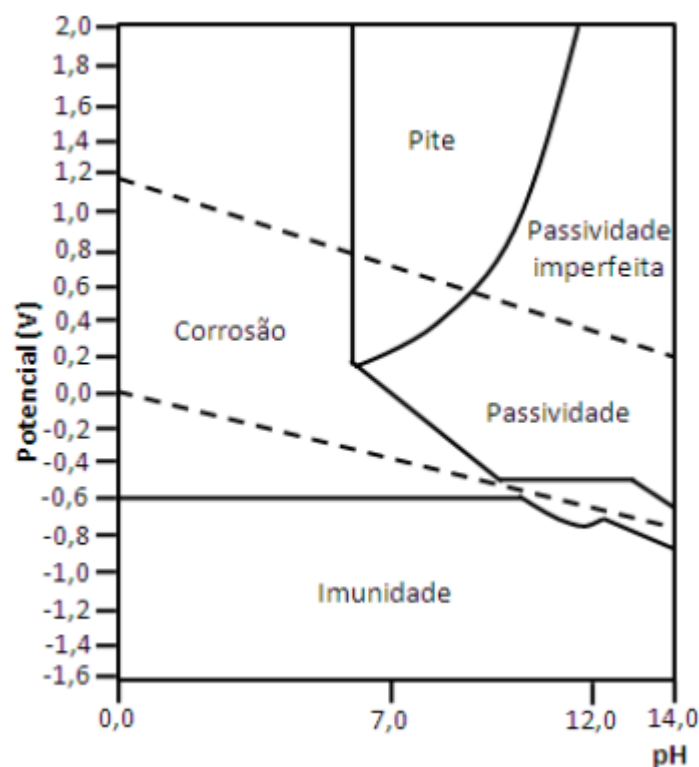
Figura 9 - Diagrama simplificado de Pourbaix – Ferro em condições normais



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974)

Entretanto, na presença de íons cloreto no eletrólito, as regiões de passivação e corrosão são alteradas, conforme apresentado na Figura 10. Em regiões onde antes existia proteção (passivação), tem-se agora corrosão.

Figura 10 - Diagrama simplificado de Pourbaix – Ferro imerso em solução com cloretos



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974)

Portanto, conforme anteriormente comentado, a penetração de agentes agressivos, dentre os quais destacam-se o dióxido de carbono e o íon cloreto, podem levar a destruição da passividade das armaduras, devido a alteração do pH junto à armadura de forma generalizada, no caso da carbonatação, ou quebra da passivação de maneira localizado, como no caso dos cloretos (HELENE, 1993; MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Na literatura, o teor de cloretos na interface entre as barras de aço e o concreto necessário para romper localmente a camada de passivação da armadura é frequentemente referido como teor ou concentração crítica de cloretos, expresso comumente como porcentagem em relação à massa de

cimento. Este é o valor acima do qual presume-se que as reações de corrosão serão iniciadas (MANERA; VENNESLAND; BERTOLINI, 2008).

Apesar da multiplicidade de estudos realizados, muitos aspectos da corrosão da armadura induzida por cloreto no concreto ainda são incompletos e não há consenso geral sobre o valor de concentração crítica de cloretos. Os resultados relatados na literatura se espalham por uma grande variedade, uma vez que esse limite depende de uma série de fatores, como o tipo de cimento, a proporção de cimento utilizada na estrutura, o teor de umidade, temperatura, relação água/cimento, relação água/aglomerante e o pH da solução dos poros (ANN, 2007).

Isso não é apenas o resultado de diferentes definições, técnicas de medição e condições de teste, mas também devido à natureza estocástica e à complexidade do início da corrosão. Portanto, os valores conservadores são usados atualmente como teor crítico de cloreto em países Europeus e na América do Norte. Dentre esses valores, tornou-se prática comum limitar o teor tolerável de cloreto em 0,4% em peso de cimento NBR 12655 (ABNT, 2015; RILEM, 1994). Segundo EHE (2008) a concentração de cloreto (%) em massa de cimento pode ser determinada pela Equação 5. Onde K é o teor de cimento no concreto.

$$\text{Limiar C (\% cimento)} = \text{Limiar C (\% concreto)} \left(\frac{2300}{K} \right) \quad (5)$$

Assim, verificou-se que o limiar para a concentração de cloretos em massa de concreto deste estudo é igual a 0,07%.

O conteúdo crítico de cloreto no concreto é, portanto, não apenas uma questão eletroquímica, mas também uma proteção física do eletrodo de aço. Inúmeros parâmetros afetam o valor da concentração crítica de cloretos e muitos deles estão inter-relacionados.

Com referência ao teor crítico de cloreto, também são ocasionalmente citados em normas, pois geralmente apresentam limites ao teor tolerável de cloreto no concreto. Por exemplo, a norma europeia EN 206-

1, que restringe o teor de cloreto a 0,2-0,4% em relação à massa de cimento para concreto armado, e 0,1-0,2% para concreto protendido (EN 206-1, 2000).

A variedade de fatores envolvidos indica que, o conceito de teor crítico de cloreto enfrenta algumas dificuldades em relação a um valor limite de cloreto único aplicável a uma ampla gama de estruturas.

3.3. EFEITOS DOS CICLOS DE MOLHAGEM E SECAGEM NA PENETRAÇÃO DE CLORETOS

Os ciclos de molhagem e secagem causam um movimento contínuo da umidade através dos poros do concreto. Esse efeito cíclico acelera os problemas de durabilidade, porque submete o concreto ao movimento e acúmulo de materiais, como sulfatos, ácidos e cloreto (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Quando o concreto está seco ou parcialmente seco, e depois é exposto à água salgada, absorve essa solução por absorção capilar. O concreto continuará absorvendo a água salgada até a saturação. Um gradiente de concentração de cloretos se desenvolve no concreto, atingindo uma profundidade máxima no interior do mesmo. Se o ambiente externo ficar seco, a água irá evaporar dos poros, e os sais, que estavam originalmente em solução, podem precipitar nos poros próximos à superfície, onde o ponto de maior concentração de cloreto estará disponível no interior do concreto. Na molhagem subsequente, mais solução salina irá penetrar nos poros, assim os cloretos existentes se dissolvem e canalizam mais profundamente no concreto (CASTRO; RINCON; PAZINI, 2001; YE *et al.*, 2016).

Os ciclos de molhagem e secagem aumentam as concentrações de íons, como cloretos, por evaporação da água. A secagem do concreto também ajuda a aumentar a disponibilidade do oxigênio, necessário para a corrosão do aço, já que o oxigênio tem um coeficiente de difusão substancialmente menor no concreto saturado. À medida que o concreto seca e os poros ficam menos saturados, o oxigênio tem uma melhor probabilidade de se difundir no concreto

e atingir o nível necessário para induzir e manter a corrosão. Por exemplo, estruturas de concreto submetidas a ciclos de molhagem e secagem são mais propensas a problemas de durabilidade, em comparação com estruturas de concreto submersas na água do mar. Neste caso, há uma maior disponibilidade de oxigênio que também contribui para a deterioração, em comparação com a parte submersa da estrutura. Também, para o concreto que se encontra submerso, o mecanismo de penetração dominante é a difusão através da solução de poros (MEDEIROS-JUNIOR *et al.*, 2015).

Existem vários fatores que podem afetar o grau em que os cloretos penetram no concreto através dos ciclos. A penetração de cloretos no concreto é fortemente influenciada pela sequência de molhagem e secagem, e pela duração. Especificamente, o grau da fase onde o concreto se encontra secando é muito importante, pois uma profundidade maior permite que a fase do ciclo que o concreto vai se encontrar saturado carreguem o cloreto com uma maior força, acelerando assim a penetração desses íons (NEVILLE, 2015). De fato, a extensão da secagem no concreto tem uma influência direta na durabilidade.

Similar a outros meios porosos, o concreto seca em dois estágios. A porção inicial ocorre nos primeiros 3 a 7 dias, e nos estágios iniciais, a taxa de secagem é alta e constante. Esta taxa constante de secagem mostra que existe uma presença de água líquida no concreto. O fluxo externo de água é impulsionado pelas forças capilares. Durante o segundo estágio, quando as taxas de saturação são muito menores, a taxa de secagem diminui com o tempo. Quando o concreto reduz para um teor de umidade correspondente a 70-80% de sua saturação inicial, a taxa de secagem torna-se controlada pela difusão (BAKHSHI; MOBASHER; SORANAKOM, 2012).

Em geral, há duas condições que podem alterar a taxa de secagem do concreto: a umidade relativa (UR) e as características do próprio concreto. A UR é a quantidade de umidade no ar em relação ao teor de vapor de água saturado, e varia de 0 a 100%. A taxa de secagem do concreto também é afetada pela microestrutura do concreto e pelos materiais com os quais o constituem (ZHANG; ZHANG; YE, 2018).

Em termos do material, o tamanho dos poros, a distribuição do tamanho dos poros, a continuidade dos poros, a tortuosidade e as microfissuras dentro da região da superfície afetarão a taxa com a qual a umidade será removida do material (COSTA; APPLETON, 2007).

Para realizar ensaios de laboratório a fim de simular condições naturais de ciclos de molhagem e secagem, não há um protocolo padrão e consenso entre as pesquisas. Isso é notado pelo resumo de exposições cíclicas aplicadas por alguns pesquisadores apresentado na Tabela 4. Nesta tabela estão apresentados os estudos mais recentes que envolvem ciclos de molhagem e secagem com cloretos.

Tabela 4 - Ciclos de molhagem e secagem com solução de cloretos empregados na bibliografia

Autor	Concentração da solução	Ciclo empregado
Ye <i>et al.</i> (2016)	15% NaCl	4 dias em imersão + 2 dias em forno a 60oC
Zhu <i>et al.</i> (2016)	5% NaCl	7 dias em imersão + 7 dias em câmara de carbonatação
Zhang; Shao (2016a)	3,5% NaCl	3 dias em imersão + 4 dias de secagem
Chang <i>et al.</i> (2017)	3,5% NaCl	12 horas em imersão + 36 horas de secagem
Wang <i>et al.</i> (2018)	3,5% NaCl	12 horas em imersão + 12 horas de secagem
Qi, <i>et al.</i> (2018)	3,5% NaCl	21 horas em imersão + 3 horas de secagem
Medeiros-Junior <i>et al.</i> (2019)	3,5% NaCl	3 dias em imersão + 4 dias de secagem
Tang, <i>et al.</i> (2020)	5% NaCl	12 horas em imersão + 12 horas de secagem
Tongning, <i>et al.</i> (2020)	5% NaCl	7 dias em imersão + 7 dias de secagem

FONTE: O autor (2020)

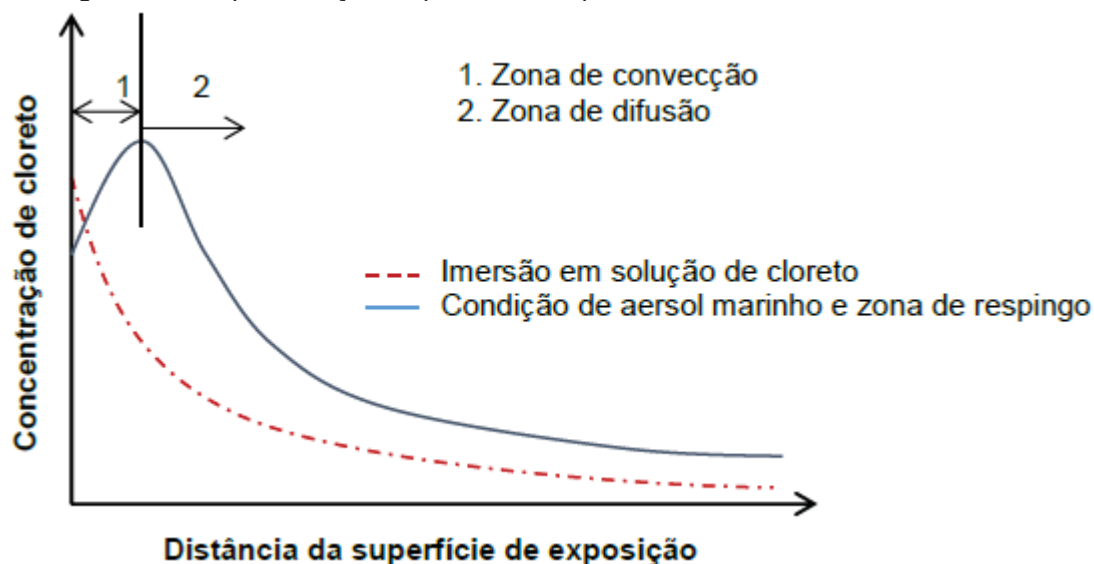
3.4. PERFIL DE CLORETO

O perfil de cloreto representa a distribuição da concentração do íon em ao longo da profundidade no concreto. Os perfis de cloretos são o primeiro passo para o desenvolvimento confiável de modelos de vida útil de estruturas,

uma vez que essa análise pode fornecer informações importantes sobre a real condição agressiva de uma estrutura ser exposta no ambiente marinho.

De acordo com Liu *et al.* (2017b), nas estruturas de concreto expostas em ambiente contendo o íon, é possível observar que o teor de cloreto aumenta da superfície da estrutura para o interior do concreto até uma determinada profundidade, diminuindo a partir deste ponto, mecanismo denominado de zona de convecção. Estas zonas são apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Representação esquemática do perfil de cloretos no interior do concreto



FONTE: Traduzido LIU *et al.* (2017b)

Além da zona de convecção, o efeito da sucção capilar é menos significativo e, portanto, é seguida a lei de difusão de Fick devido a um gradiente de concentração do íon cloreto (YE *et al.*, 2012).

A penetração de cloretos na matriz cimentícia possui duas regiões com mecanismos de penetração distintos, a zona de convecção e a zona de difusão. A zona de convecção é onde ocorre um acúmulo do íon cloreto. Esse comportamento de transporte de cloreto pode ser amplamente atribuído ao efeito de sucção capilar. O íon cloreto é depositado na superfície do concreto e depois absorvido pelo concreto por meio de sucção capilar. Os íons cloreto livre começam a se difundir no concreto devido ao gradiente de concentração.

Em um material submetido à imersão em uma solução contendo o íon cloreto, o mecanismo de transporte do íon segue por difusão e o conteúdo de cloreto sofre uma atenuação com a profundidade (LIU *et al.*, 2017b).

Em um estudo realizado por Balestra, Reichert e Savaris (2019), os autores observaram que a alta concentração de cloretos está presente na zona de variação de maré, onde para essa observação dois fatores devem ser enfatizados. O primeiro fator enfatiza a ação das ondas marinhas contra a estrutura de concreto, levando a formação de trincas e aumentando a penetração de cloretos através dos poros do concreto, principalmente na zona de convecção. O segundo fator é a ação dos ciclos de molhagem e secagem presente na zona de variação de maré; quando os poros secam, reduz a quantidade de água distribuída na rede de poros do concreto. Assim, durante os ciclos de umedecimento, o mecanismo de absorção de água pode promover a entrada significativa de cloreto nos poros do concreto, ocorrendo uma delimitação da convecção e das zonas de difusão no concreto.

3.5. MÉTODOS PARA DETERMINAR O TEOR TOTAL DE CLORETO

A análise do teor total de cloreto é frequentemente aplicada na prática. O teor total de cloreto no concreto é geralmente determinado pela análise de amostras originadas da perfuração do concreto em idades avançadas ou cortado em fatias de certa espessura para obter um perfil de cloreto. A amostra é então esmagada e homogeneizada e, subsequentemente, dissolvida em ácido nítrico diluído. A concentração de cloreto na solução de extração pode ser determinada por várias técnicas, como titulação, eletrodos de íon seletivos ou métodos espectrofotométricos. Outra técnica que pode ser aplicada para determinar o teor total de cloreto em amostras de pó de concreto é a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) (DHIR; JONES; AHMED, 1990).

Um estudo realizado por Balestra *et al.* (2019a) buscou realizar uma correlação entre a técnica de titulação potenciométrica e a espectroscopia de fluorescência de raios-X para mensuração do teor total de cloretos em

amostras de concreto retiradas de uma estrutura real localizada em ambiente marinho. Foi possível observar que existe uma relação linear entre os dados obtidos para ambas as técnicas e uma forte correlação entre os dados.

Medir a evolução em um determinado período de tempo do teor de cloreto é útil para prever, avaliar, manter e controlar a vida útil e a durabilidade das estruturas de concreto. Essas informações podem ser usadas, entre outras, para melhorar o entendimento e a modelagem do processo de entrada de cloreto, determinar um limiar de cloreto confiável para a iniciação da corrosão, caracterizar as incertezas envolvidas no processo de deterioração e atualizar os modelos de deterioração. Medeiros-Junior *et al.* (2015) verificaram a durabilidade de uma plataforma offshore construída no Brasil, analisando os níveis de degradação apresentados pela plataforma e a evolução da penetração de cloretos baseado na difusão, comparando testes realizados em 2000 (Pereira, 2003), e pelos autores em 2005. O estudo mostrou que diferentes tipos e intensidade de degradação podem existir em uma mesma estrutura de concreto exposta em um ambiente marinho (estruturas *offshore*), dependendo da orientação da estrutura analisada. A corrosão do concreto foi uma das várias manifestações patológicas encontradas, onde verificou-se um aumento na entrada de cloretos com o tempo de exposição. A principal fonte de cloretos está relacionada aos ciclos de molhagem e secagem do concreto com água contendo cloretos (zonas de respingo e variação de maré). O estudo considera também que, a entrada de cloretos no concreto é diferente em cada zona de exposição e é influenciada por outros fatores como temperatura, umidade e direção do vento.

As técnicas apresentadas na Tabela 5 podem ser classificadas como técnicas de campo e de laboratório para medir o conteúdo de cloretos presente no concreto. Os mais comuns são testes destrutivos em campo. Essas técnicas coletam amostras de estruturas em campo e determinam perfis de cloretos usando técnicas de laboratório químicas ou físicas. As técnicas destrutivas são usadas principalmente para a tomada de decisões em curto prazo (por exemplo, reparo e manutenção), mas elas podem ser usadas também para

atualização de modelos (SHEILS *et al.*, 2010; BASTIDAS-ARTEAGA; SCHOEFS, 2012).

Tabela 5 – Técnicas para medir a concentração de cloretos em estruturas de concreto

Referência	Técnicas	Condições gerais	Parâmetros de mensuração	Técnica complementar
ASTM C1202-2017	Ensaio de permeabilidade, RCPT	Tempo = 6 horas 3% NaCl + 0,3 NaOH. Fonte de alimentação (CC) = 60V	Penetração de cloretos	
NT Build 443, 1995	Ensaio de difusão	Amostra com 28 dias de cura	Segunda lei de Fick, coeficiente de difusão	Método de Volhard
Andrade, 1993; Friedmann, 2004	Ensaio de migração elétrica	Fonte de alimentação = 10-15V	Coeficiente de difusão. Equação de Ernst-Planck	Método de Volhard
Shi; Chen; Sun, 1999; Díaz; Nóvoa; Pérez, 2006; Deus <i>et al.</i> , 2014	Impedância	Amostras curadas por 24h a 95% UR. Eletrodo KAg (CN) ₂ . NaOH + NaCl. Fonte de alimentação = 10mV	Coeficiente de difusão	
Almenar, 2000; Rilem TC 178, 2002	Método de Volhard	Amostra seca e em pó. Titulação NH ₄ SCN	Conteúdo total de cloreto	
Almenar, 2000	Avaliação potenciométrico	Amostra saturada e em pó. Titulação HNO ₃	Cloreto livre	

FONTE: O autor (2020)

Conforme observado na Tabela 5, pode-se definir os objetivos de cada técnica como:

- Dois deles têm como objetivo determinar diretamente a concentração de cloreto (avaliação potenciométrica para cloretos livres e método de Volhard para o teor total de cloreto);
- RCPT relaciona a carga passada através do concreto, a fim de definir a permeabilidade do material;
- O ensaio de difusão e o teste de migração elétrica utilizam modelos de difusão e técnicas químicas complementares para caracterizar o material;
- O ensaio de impedância permite melhor compreensão dos processos eletroquímicos.

No entanto, alguns estudos relataram que existem diferenças significativas entre os perfis teóricos e os perfis medidos em campo de teor de cloretos, devido ao fato dos perfis teóricos serem computados a partir de funções analíticas, conhecendo a porosidade e a concentração de cloreto na água. Essa diferença foi relacionada ao erro devido à variabilidade do material e o erro ocasionado pelo operador (BASTIDAS-ARTEAGA; SCHOEFS, 2012). Erros na medição podem levar para uma determinada inspeção, onde subestimar estimativas do parâmetro medido podem conduzir a decisões incorretas de manutenção.

Um importante grupo de técnicas de laboratório se concentra em caracterizar o concreto antes de ser usado em campo. Essas técnicas determinam o coeficiente de difusão de cloreto, que é usado para prever os processos de difusão, e é útil para a tomada de decisões no longo prazo com informações mais precisas sobre o material inicial. Para esta tarefa, alguns pesquisadores usam a lei de Fick (NT BUILD 443, 1995) ou a relação de Nernst-Planck (MARRIAGA; CLAISSE, 2009a; MARRIAGA; CLAISSE, 2009b).

Outros estudos também utilizam parâmetros como transporte de umidade (OH; JANG, 2007) e variação de temperatura (BASTIDAS-ARTEAGA, 2010).

3.6. AÇÃO COMBINADA DE CARBONATAÇÃO E ÍONS CLORETO

A maioria das estruturas de concreto sofre ações combinadas de deterioração ao longo de toda a sua vida útil, e a combinação dessas ações pode ser ainda mais prejudicial do que qualquer processo isolado de deterioração. Por exemplo, o risco de corrosão pode ser alterado quando a penetração de cloreto é acompanhada da carbonatação, sob ciclos de molhagem e secagem. Existem vários estudos sobre a influência da carbonatação na penetração de íon cloreto no concreto, e vice-versa.

Tumidajski e Ghan (1996) concluíram que a carbonatação tem um efeito menor na difusividade de íons cloreto no concreto composto por cimento Portland, mas em um concreto composto com escória de alto forno, a difusividade dos íons cloreto é superior.

Liu *et al.* (2017a) determinaram os efeitos da carbonatação no perfil de cloretos. Os autores definem que a presença de dióxido de carbono tem um impacto notável no comportamento de transporte de íons cloreto no concreto, observando que o teor de cloreto reduz em sua camada superficial. Devido à reação de carbonatação, os poros capilares do concreto são parcialmente preenchidos e bloqueados devido ao depósito de carbonato de cálcio (CaCO_3). Como resultado, a intensidade da sucção capilar é diminuída devido a uma redução na porosidade capilar na superfície e a perda de conectividade entre poros no interior do concreto. Assim, o conteúdo de cloreto em amostras de concreto carbonatado é menor na região superficial.

A presença de cloretos resultou em menores profundidades de carbonatação quando houve primeiro o teste de migração de cloreto acelerado, seguido de carbonatação. A razão para isso pode ser pelo maior teor de umidade do concreto no interior dos poros, devido à higroscopia de cloreto, diminuindo assim a taxa de carbonatação reduziu (KUOSA *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2016)

O cloreto livre é higroscópico, absorvendo umidade no concreto, bloqueando a porosidade e retardando a reação de carbonatação. Além disso, a carbonatação pode colmatar significativamente a estrutura dos poros e

reduzir a porosidade, o que também pode retardar a penetração do cloreto (NGALA; PAGE, 1997; FU *et al.*, 2015).

Por outro lado, resultados também mostram que a camada de superfície carbonatada aumenta a profundidade de penetração de íons cloreto no concreto, especialmente para misturas contendo cinzas volantes (KUOSA *et al.*, 2014).

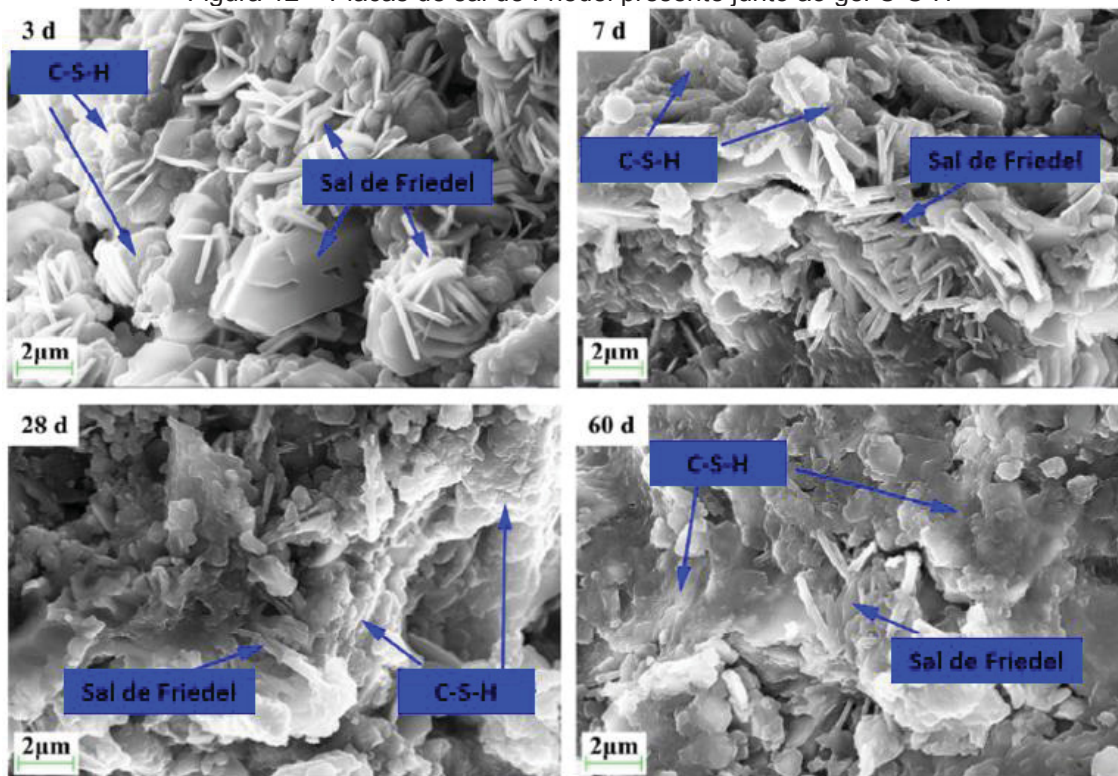
Resultados controversos foram relatados na literatura, aumentando, portanto, a necessidade de maiores investigações sobre a influência da carbonatação na penetração de íons cloreto no concreto.

3.7. MICROESTRUTURA DO SAL DE FRIEDEL

Os cloretos podem reagir diretamente com os minerais portadores de alumínio no cimento, aluminato tricálcico (C_3A) ou aluminoferrite tetracálcico (C_4AF), e na presença de água, ou seja, o chamado sal de Friedel é formado (NEVILLE, 2015). No caso de materiais cimentícios, os íons cloreto de ambientes externos se difundem no concreto e se propagam através da solução de poros do concreto. Uma parte dos cloretos intrusos é retida pelos hidratos de cimento, através de qualquer ligação química (por exemplo, formação do sal de Friedel a partir de monosulfoaluminato (FLOREA; BROUWERS, 2012).

Wang *et al.* (2019) apresentaram, imagens do sal de Friedel através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme a Figura 12. A análise de EDS realizada no presente estudo revelou que as estruturas cristalinas continham principalmente Ca, Al, Cl e O e algum Mg e Fe.

Figura 12 – Placas de sal de Friedel presente junto ao gel C-S-H



FONTE: Wang *et al.* (2019)

As características físicas e a composição química das estruturas cristalinas levaram à especulação de que essas estruturas seriam principalmente o sal de Friedel, que é consistente com a composição do sal de Friedel analisado por DRX, e conforme a morfologia de uma placa hexagonal semelhante ao hidróxido de cálcio.

3.8. DISCUSSÃO FINAL SOBRE O CAPÍTULO

De modo geral, as principais conclusões em relação à ação de íons cloreto em materiais cimentícios encontradas na literatura são:

- Os ciclos de molhagem e secagem causam um movimento contínuo da umidade, acelerando a entrada de cloretos no concreto.
- A análise dos perfis e do teor total de cloreto é importante para acompanhar a resistência do concreto quanto à entrada desses íons.

Assim, fazendo uma breve revisão de literatura, observou-se que os estudos mais recentes (últimos 5 anos) acerca desse tema têm buscado:

- Investigar a resistência à carbonatação de concretos contendo cinzas volantes, assim como a distribuição e difusão de cloretos em concretos carbonatados, sob diferentes tempos de carbonatação, através de um perfil de cloretos (XIE *et al.*, 2019).
- Analisar por duas metodologias diferentes (Segunda Lei de Fick e Equação de Holliday Modificada) os perfis de cloretos que apresentam um pico de concentração máxima de cloreto. A zona de difusão apresenta uma forte correlação em ambas as metodologias. A Equação de Holliday modificada apresentou uma correlação significativa com os dados dos perfis de cloretos tanto na zona de convecção quanto na de difusão (BALESTRA *et al.*, 2019b).
- Investigar a influência da carbonatação no coeficiente de difusão de íons cloreto. As propriedades microscópicas do concreto sob efeitos da carbonatação são exploradas utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura e porosimetria por intrusão de mercúrio (JIN *et al.*, 2018).
- Investigar a influência da carbonatação na penetração e distribuição de íons cloreto. O efeito da carbonatação tem sido quantificado pelo consumo de íons hidroxila, permeabilidade ao ar e coeficiente de migração de íons cloreto (WANG *et al.*, 2017).

Dessa forma, nota-se que o escopo da presente pesquisa corrobora com a busca da comunidade científica por respostas quanto à ação combinada da carbonatação e da penetração de íons cloreto. Analisando o diferencial da presente pesquisa, pode-se constatar que o mecanismo da cura por carbonatação é diferente da carbonatação atmosférica investigada na maioria dos estudos na literatura.

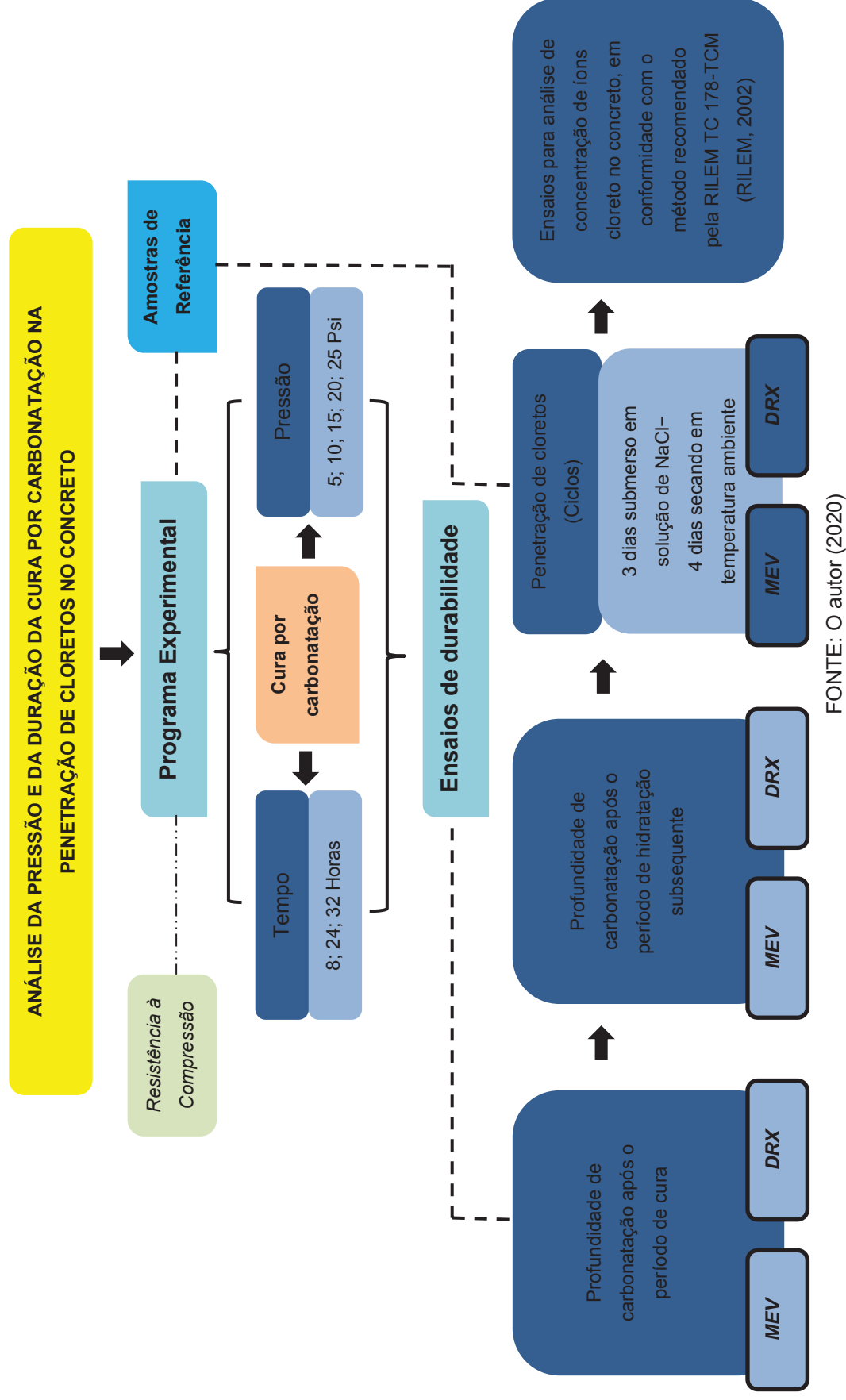
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental do presente estudo tem como objetivo avaliar a influência da cura por carbonatação frente penetração de cloretos no concreto. Para isso, foram adotados procedimentos normatizados, nacional e internacionalmente. Além disso, foram necessários ajustes em função das limitações de equipamentos, estrutura física, e de materiais disponíveis. Assim, foi fixada a condição de pré-cura em câmara seca, por um período de 18 horas, para todos os corpos de prova de concreto antes de serem submetidos à câmara de carbonatação, com vista a retirar o teor excessivo de água, o qual pode bloquear a difusão de CO_2 gerando uma limitação na reação de carbonatação.

A cura por carbonatação é influenciada por diversos fatores, como concentração de CO_2 , pressão no interior da câmara de carbonatação, temperatura, umidade relativa, assim como período de duração de exposição do concreto ao CO_2 no interior da câmara de carbonatação. Desse modo, optou-se por dar ênfase em duas variáveis independentes: o tempo de exposição ao CO_2 e a pressão no interior da câmara.

O programa experimental foi composto pelas seguintes etapas: (I) caracterização dos materiais; (II) produção dos corpos de prova, e por fim (III) execução de ensaios de durabilidade. A Figura 13 apresenta um organograma que contempla as variáveis, assim como os ensaios experimentais.

Figura 13 - Organograma de ensaios do programa experimental



4.1. MATERIAIS

Para a confecção dos corpos de prova foram empregados materiais provenientes da região sul do país, comumente utilizados no setor da construção civil.

4.1.1. Cimento Portland

Durante o estudo foi utilizado o cimento Portland do tipo CP II F. A seguir, são apresentados os resultados da caracterização química (TABELA 6) e físico-mecânica (TABELA 7) do cimento utilizado, assim como os limites estabelecidos pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018). A caracterização do cimento foi fornecida pela fabricante, especificando o lote utilizado.

Tabela 6 - Caracterização química do cimento CP II F

Propriedade	Unidade	CP II F	NBR 16697
Al ₂ O ₃	%	3,86	-
SiO ₂	%	16,8	-
Fe ₂ O ₃	%	2,56	-
CaO	%	59,51	-
MgO	%	3,13	-
SO ₃	%	2,56	≤ 4,5
Perda ao fogo	%	10,44	≤ 12,5
CaO Livre	%	0,7	-
Resíduo Insolúvel	%	0,75	≤ 7,5
Equivalente Alcalino	%	0,61	-

FONTE: Fabricante (2019)

Tabela 7 - Caracterização físico-mecânica do cimento CP II F

Propriedade	Unidade	CPII F	NBR 16697
Tempo de pega – início	h:min	03:40	≥1:00
Tempo de pega – fim	h:min	04:30	≤10:00
Finura Blaine	cm ² /g	3,73	
Finura Peneira #200 (75 µm)	%	0,8	≤ 12,0
Finura Peneira #325 (45 µm)	%	6,7	
Massa específica	g/cm ³	3,03	
Expansibilidade à Quente (mm)	mm	0,5	≤ 5
Água de Consistência Normal	%	27	
Resistência 3 dias (MPa)	MPa	29,8	≥ 10,0
Resistência 7 dias (MPa)	MPa	35,2	≥ 20,0
Resistência 28 dias (MPa)	MPa	40,8	≥ 32,0

FONTE: Fabricante (2019)

4.1.2. Agregados

O agregado miúdo utilizado foi uma areia natural média procedente da região metropolitana de Curitiba. Antes da sua utilização, o material foi seco em estufa à temperatura de 100 °C por um período de 24 horas, resfriado até atingir a temperatura ambiente e, por fim, acondicionado em bombonas plásticas, em local protegido da umidade.

Para a produção das amostras de concreto empregou-se uma brita basáltica, extraída de uma jazida localizada na região metropolitana de Curitiba. Para a utilização, a brita foi seca e armazenada conforme procedimento adotado para a areia, descrito anteriormente.

O procedimento de caracterização dos agregados (areia e brita) foi realizado de acordo com as normas brasileiras vigentes (TABELA 8). O resumo dos resultados de caracterização dos agregados é apresentado na Tabela 9.

Tabela 8 - Conjunto de normas utilizadas na caracterização dos agregados

Propriedade	Agregado Miúdo	Agregado Graúdo
Massa Específica Absoluta	NBR NM 52/2003	NBR NM 53/2009
Massa Específica Aparente	NBR NM 52/2003	NBR NM 53/2009
Material Pulverulento	NBR NM 46/2003	NBR NM 46/2003
Absorção de Água	NBR NM 30/2001	NBR NM 53/2009
Massa Unitária	NBR NM 45/2006	NBR NM 45/2006

FONTE: O autor (2020)

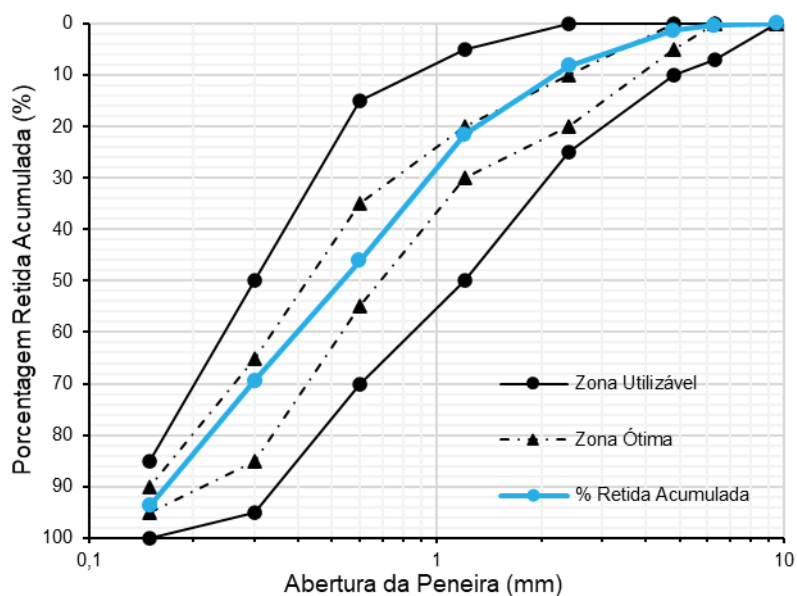
Tabela 9 - Caracterização do agregado miúdo e do agregado graúdo

Propriedade	Unidade	Agregado Miúdo	Agregado Graúdo
Massa Específica Absoluta	g/cm ³	2,67	2,76
Massa Específica Aparente	g/cm ³	2,60	2,70
Material Pulverulento	%	3,30	1,10
Absorção de Água	%	0,95	0,81
Massa Unitária	kg/m ³	1518,14	1551,33

FONTE: O autor (2020)

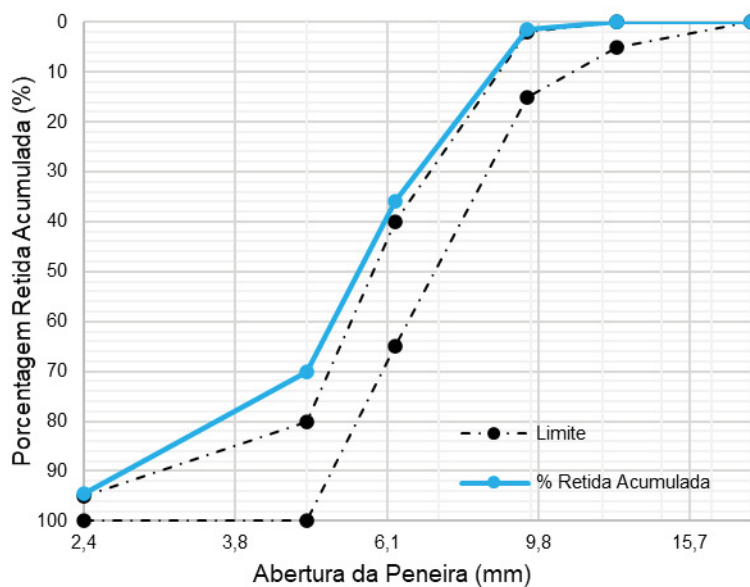
Na sequência, são mostradas as curvas de distribuição granulométrica dos agregados miúdo (Figura 14) e graúdo (Figura 15).

Figura 14 - Distribuição granulométrica do agregado miúdo (areia)



FONTE: O autor (2020)

Figura 15 - Distribuição granulométrica do agregado graúdo



FONTE: O autor (2020)

Com base nas Figuras 14 e 15, observa-se que o agregado miúdo apresenta composição granulométrica dentro da faixa admitida como utilizável. Por outro lado, o agregado graúdo apresenta-se fora da linha de limite admitida

conforme NBR 7211 (ABNT, 2009). Confirma-se também que a brita apresenta um diâmetro máximo característico igual à 9,5 mm. Já o agregado miúdo apresentou módulo de finura igual a 2,41.

4.1.3. Água

A água empregada foi proveniente da rede de abastecimento local da cidade de Curitiba-PR.

4.2. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Neste item são apresentados os procedimentos adotados para a confecção das amostras utilizadas no programa experimental.

4.2.1. Concreto

As amostras de concreto foram destinadas aos ensaios de cura por carbonatação e penetração de íons cloreto. Além disso, a partir dessas amostras foram realizados os seguintes ensaios microestruturais: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). O ensaio de resistência a compressão foi realizado aos 28 dias para caracterizar o concreto.

Para a confecção dos concretos do programa experimental foi empregado o traço de 1: 1,6: 2,5 (cimento: areia: brita), em massa de materiais secos. Buscou-se a adaptação do traço baseado em Zhang e Shao (2016a). O artigo citado é o que mais se assemelha com a presente dissertação. Os autores avaliaram os efeitos da cura por carbonatação na penetração de cloretos sob uma pressão de CO₂ e tempo de cura por carbonatação constantes. Dessa forma, assim como no trabalho de Zhang e Shao (2016a), o traço escolhido buscou uma relação água/cimento igual a 0,50, devido ao tempo precoce de desmoldagem dos corpos de prova, apresentando uma trabalhabilidade adequada (sem apresentar segregação) e, principalmente, sem a necessidade do uso de aditivos. Por conta do limitado conhecimento

sobre a cura por carbonatação, torna-se relevante a limitação das variáveis intervenientes, como o uso de aditivos, que poderiam tornar mais complexo o entendimento do estudo.

Foram escolhidas 5 pressões de CO₂ no interior da câmara de carbonatação (5, 10, 15, 20 e 25 Psi) e 3 diferentes tempos de cura por carbonatação (8, 24 e 32 horas). Os parâmetros de variação de pressão seguiram os mesmos conceitos de Ahmad (2017), porém executado dentro das limitações do equipamento montado, assim como a escolha dos tempos de cura foi adaptado devido ao funcionamento dos laboratórios para a execução dos ensaios subsequente à cura por carbonatação. Além disso, essas escolhas foram baseadas nas faixas de pressões e tempos executados na literatura referente a cura por carbonatação, como pode ser averiguado na Tabela 3.

Para as amostras de referência, os concretos foram desmoldados após 24 horas, e permaneceram em cura submersa em solução de água saturada com cal por 28 dias. Assim, as amostras de referência não foram submetidas a cura por carbonatação.

A nomenclatura adotada para simbolizar as séries de concreto produzidas neste estudo é apresentada na Tabela 10. A letra P representa a pressão aplicada e a letras H representa o tempo de cura por carbonatação. Portanto a amostra 5P8H representa a condição de 5 Psi e 8 horas, assim sucessivamente. Para as amostras de referência foi adotada a nomenclatura REF.

Tabela 10 - Variações de pressões e tempos durante a cura por carbonatação

Pressão	Tempo	Código
5 Psi	8 hrs	5P8H
	24 hrs	5P24H
	32 hrs	5P32H
10 Psi	8 hrs	10P8H
	24 hrs	10P24H
	32 hrs	10P32H
15 Psi	8 hrs	15P8H
	24 hrs	15P24H
	32 hrs	15P32H
20 Psi	8 hrs	20P8H
	24 hrs	20P24H
	32 hrs	20P32H
25 Psi	8 hrs	25P8H
	24 hrs	25P24H
	32 hrs	25P32H
REF	-	REF
	-	
	-	

FONTE: O autor (2020)

Os corpos de prova de concreto produzidos apresentam formato cúbico com dimensão de 100 mm de aresta e foram confeccionados conforme metodologia recomendada pela NBR 5738 (ABNT, 2015). O tamanho e formato dos corpos de prova foram selecionados a partir de Zhang e Shao (2016a). Deve-se salientar que o emprego de corpos de prova cilíndricos pode distorcer a profundidade de carbonatação, uma vez que a difusão de CO_2 ocorre no sentido do diâmetro dos corpos de prova e pode ocorrer a soma de vetores na difusão de CO_2 . Desta forma, para um mesmo material e condições iguais de exposição, corpos de prova cilíndricos apresentam profundidades de carbonatação maiores do que corpos de prova prismáticos (KULAKOWSKI, 2002).

Em seguida da mistura, o concreto foi lançado em uma única camada, em formas cúbicas de madeira com desmoldante previamente aplicado. O adensamento foi realizado em mesa vibratória, por um período de 15 segundos.

A caracterização da consistência dos concretos produzidos se deu mediante ensaio de abatimento do tronco de cone (*Slump test*), conforme a

NBR NM 67 (ABNT, 1998). Também se determinou a massa específica do concreto no estado fresco, de acordo com a NBR 9833 (ABNT, 2009).

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados das propriedades avaliadas no estado fresco e o consumo de cimento calculado a partir da massa específica e da composição do concreto.

Tabela 11 - Propriedades dos concretos no estado fresco

Propriedade	Amotras					
	5 Psi	10 Psi	15 Psi	20 Psi	25 Psi	Ref
Abatimento (mm)	100±20					
Massa específica (g/m³)	2,42					
Consumo de cimento (kg/m³)	416					

FONTE: O autor (2020)

4.2.2. Resistência à compressão

As amostras submetidas ao ensaio de resistência à compressão foram produzidas em formato cilíndrico com dimensões de Ø100 x 200 mm, conforme metodologia recomendada pela NBR 5738 (ABNT, 2015). Esses corpos de prova foram levados à câmara úmida, com condições de temperatura (25 ± 1 °C) e umidade relativa (acima de 95%) controladas, onde permaneceram por período de 28 dias.

A resistência à compressão dos corpos de prova de concreto foi avaliada aos 28 dias de idade para caracterização do concreto, e seguiram as recomendações da norma NBR 5739 (ABNT, 2007). A regularização da superfície foi feita com discos de neoprene. A prensa utilizada para o rompimento dos corpos de prova tem capacidade de 1000 kN e a operação é do tipo manual. A ruptura foi realizada com os corpos de prova em condição saturada.

Para determinação da resistência à compressão, 6 corpos de prova foram confeccionados. A resistência à compressão média obtida foi de $27,8 \pm 1,24$ MPa. Sendo assim, com base nos requisitos da norma NBR 6118 (ABNT,

2014), os concretos são considerados adequados para uso estrutural por apresentarem valores de resistência superiores à 20 MPa.

Conforme mencionado na revisão bibliográfica, o efeito da cura por carbonatação na resistência à compressão já é bastante compreendido na literatura. Em todos os estudos consultados (KLEMM; BERGER, 1972; YOUNG; BERGER; BREESE, 1974; ROSTAMI; SHAO; BOYD; HE, 2012; ZHAN; POON; SHI, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016) foi verificado que a cura por carbonatação aumenta a resistência à compressão do concreto, comparado com um concreto de referência.

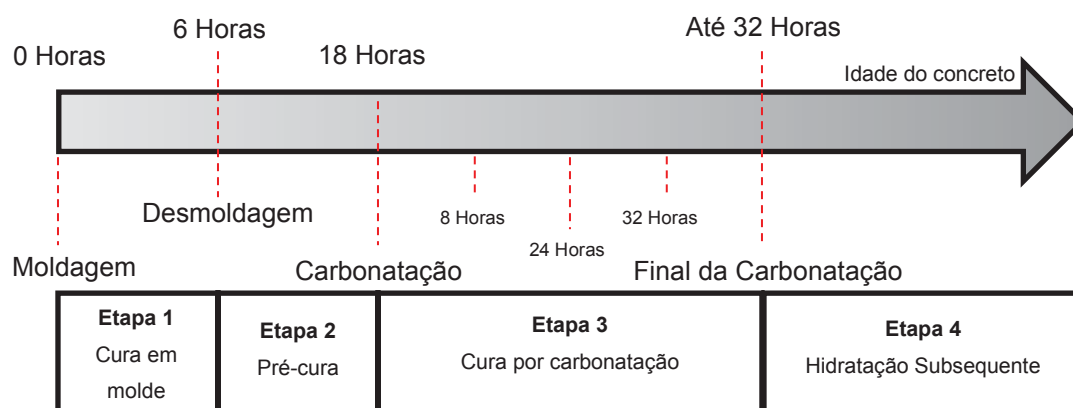
Sendo assim, a resistência à compressão dos concretos submetidos a cura por carbonatação não foram avaliados no presente trabalho. Essa variável foi apenas utilizada para caracterizar o traço do concreto diante da resistência alcançada.

4.3. CURA POR CARBONATAÇÃO

Neste item são apresentados todos os procedimentos adotados em cada etapa do processo da cura por carbonatação.

O processo de cura foi desenvolvido em quatro etapas: Etapa 1 - Cura em molde (6 horas); Etapa 2 - Pré-cura (18 horas); Etapa 3 - Cura por carbonatação (8, 24 e 32 horas); Etapa 4 - Hidratação subsequente (27 Dias). A Figura 16 representa o desenvolvimento de cada etapa do processo laboratorial.

Figura 16 – Processo laboratorial da cura por carbonatação



FONTE: O autor (2020)

4.3.1. Cura em molde

Após a moldagem, os corpos de prova foram protegidos com filme plástico, a fim de preservar a umidade, e mantidos em ambiente de laboratório por 6 horas em umidade e temperatura ambiente, para então serem desmoldados, conforme pode-se visualizar na Figura 17. O tempo necessário para esta etapa depende das informações do tempo de fim de pega presente na caracterização físico-mecânica do cimento (04 horas e 30 minutos, conforme a Tabela 7). Como utilizou-se um único traço no presente estudo, o tempo utilizado (6 horas) foi definido para garantir uma estabilidade da mistura para realizar a desmoldagem com segurança sem fraturar as amostras ou causar danos em sua matriz.

As amostras foram retiradas das fôrmas antes da etapa de pré-cura. Isso foi realizado para garantir que todas as faces da amostra estivessem em contato com o dióxido de carbono no momento da cura por carbonatação.

Figura 17 - Corpos de prova moldados e protegidos com filmes plásticos



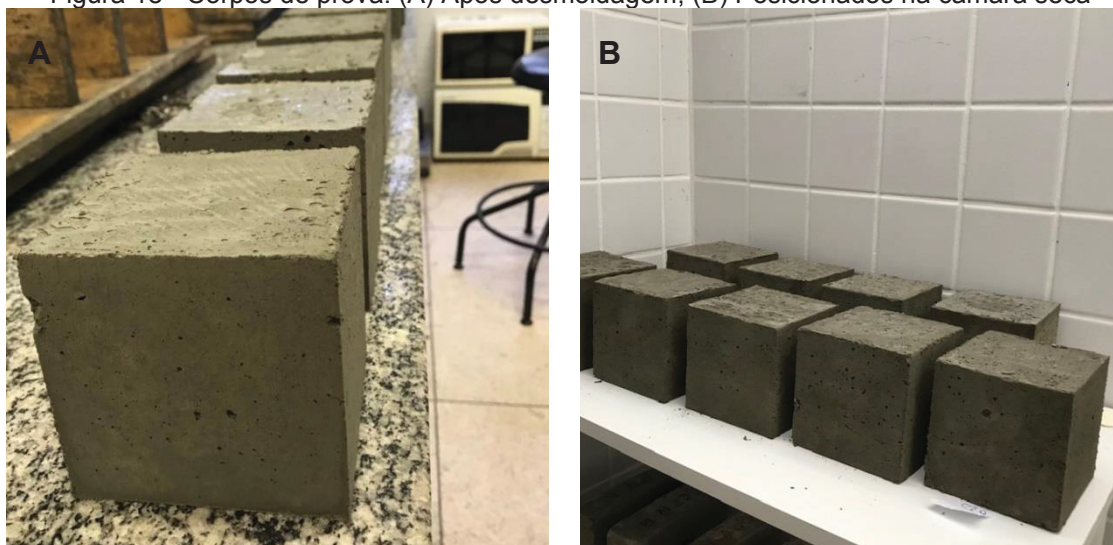
FONTE: O autor (2020)

4.3.2. Pré-cura

Após o período de cura em molde, as amostras foram desmoldadas, removendo as quatro placas laterais, assim como a placa de fundo da fôrma, e foi realizada a medição de massa de cada amostra em uma balança eletrônica de alta sensibilidade (precisão de 0,01 g).

Depois, os corpos de prova foram acondicionados em uma câmara seca, com condições de temperatura (25 ± 1 °C) e umidade relativa ($50 \pm 5\%$) controladas, onde permaneceram por período 18 horas. A etapa 2, denominada como pré-cura, permite que parte da água livre no interior dos poros evapore, deixando mais espaço para o dióxido de carbono penetrar, assim melhorando a absorção de CO₂ (ZHANG; SHAO, 2016a). Após essa etapa, foi realizada a medição da massa das amostras novamente. Assim, a diferença de massa representou a água removida durante as etapas de desmoldagem e pré-cura. A Figura 18 apresenta essas duas etapas.

Figura 18 - Corpos de prova: (A) Após desmoldagem; (B) Posicionados na câmara seca



FONTE: O autor (2020)

4.3.3. Construção e funcionamento da câmara de carbonatação

Depois de completar o processo de pré-cura, as amostras foram inseridas na câmara de carbonatação. Antes de injetar o CO_2 , a câmara de carbonatação foi aspirada através de uma bomba de vácuo a uma pressão negativa, mantida por 5 minutos, período em que a pressão negativa atingiu o valor máximo, e foi mantida por mais 1 minuto, conforme a Figura 19. Esse processo foi realizado a fim de assegurar que a câmara seria totalmente ocupada pelo gás CO_2 . Após esse processo, o CO_2 injetado e a pressão no interior da câmara foram regulados para se manterem constantes, garantindo um fornecimento contínuo de CO_2 para o equipamento durante todo o período de carbonatação.

Figura 19 – Utilização da bomba de vácuo



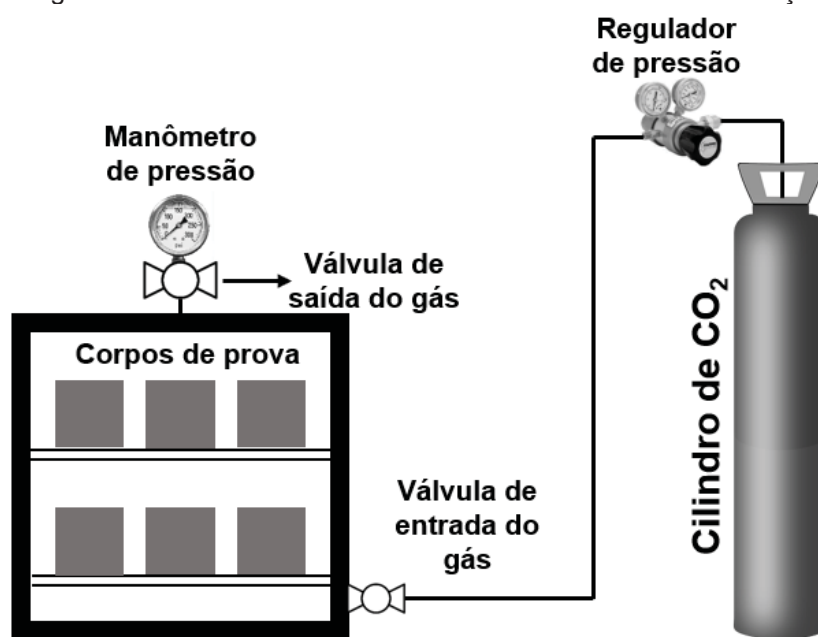
FONTE: O autor (2020)

Devido a inexistência de uma câmara nos laboratórios da UFPR para a realização da cura por carbonatação, foi necessária a montagem deste equipamento. Esse processo de montagem será detalhado a seguir para facilitar futuras replicações por outros pesquisadores.

Um esquema de configuração da cura de carbonatação é mostrado na Figura 20. O aparelho é composto de tanque de dióxido de carbono, regulador de pressão e a câmara de carbonatação propriamente dita. O CO₂ com uma pureza de 99,5% foi usado, baseado nos estudos de Monkman; Shao (2010), Abdullahi, M. *et al.*, (2016) e Zhan; Poon; Shi, (2016).

Dois medidores de pressão foram instalados no regulador: um para monitorar a pressão do tanque, e o segundo para indicar o fluxo de saída do gás. Ao ajustar o regulador ao nível de pressão de gás desejado, pode-se garantir uma pressão constante a ser mantida durante a cura por carbonatação.

Figura 20 – Sistema de funcionamento da câmara de carbonatação

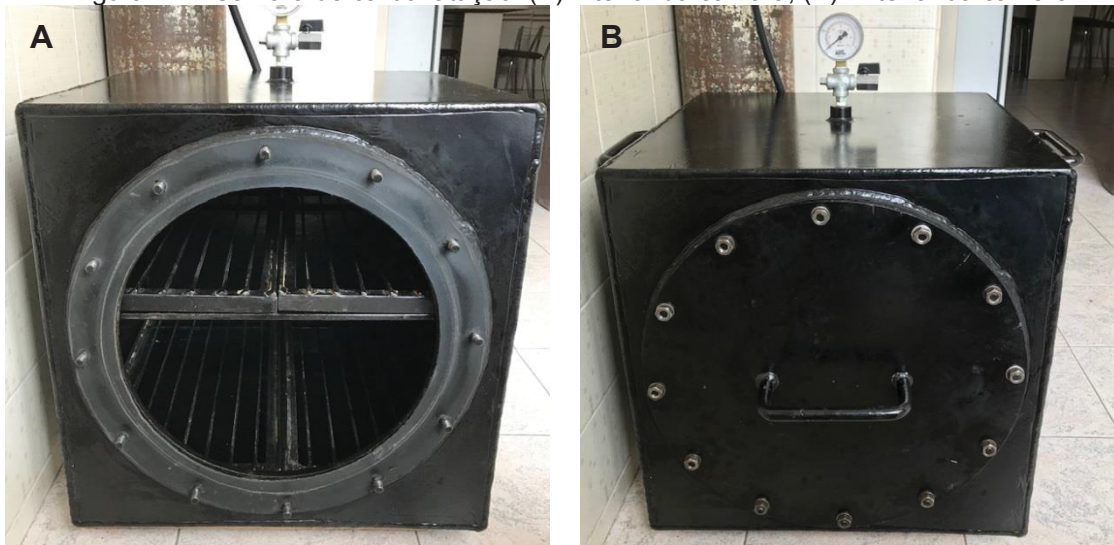


FONTE: O autor (2020)

A câmara foi projetada com dimensões internas de 500 mm de largura, 500 mm de altura e 500 mm de profundidade. Tais dimensões foram definidas para que fosse possível a colocação de 24 corpos de prova cúbicos com aresta de 100 mm em cada ensaio. Para sua estruturação, foram utilizadas chapas em aço, bem como toda a parte de soldas.

O interior da câmara construído conta com duas prateleiras vazadas, a fim de permitir que toda área das amostras estejam o máximo possível em contato com o gás. Uma prateleira se encontra a 50 mm da parte inferior da câmara, e a segunda a uma altura de 222,5 mm acima, possibilitando a acomodação de 12 amostras na parte inferior e 12 na parte superior. Para vedação, a câmara conta com uma porta de abertura modelo de escotilha que possui um sistema de fechamento hermético, de roscas com porcas. Sua vedação é feita com borracha de 3 mm de espessura por 50 mm de largura, em um formato redondo conectado na porta, com o intuito de bloquear a saída e entrada de ar do interior da câmara. Para uma melhor vedação, foi feito um sulco na chapa de aço na área onde recebe o contato da borracha. A borracha acomoda-se quando os parafusos são apertados, a fim de intensificar o bloqueio do gás. Esses detalhes podem ser observados na Figura 21.

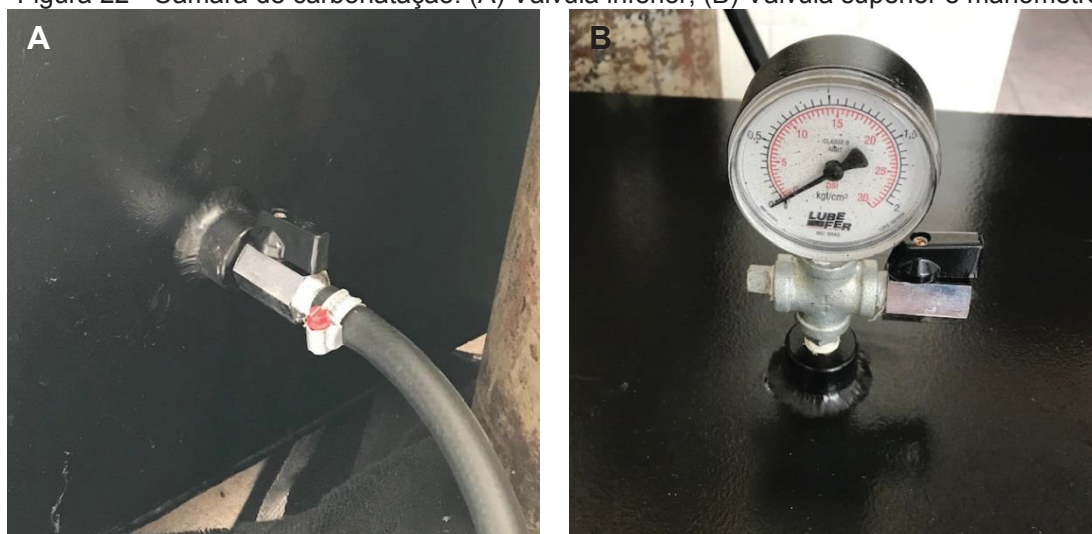
Figura 21 – Câmara de carbonatação: (A) Interior da câmara; (B) Exterior da câmara



FONTE: O autor (2020)

A entrada e saída de gás ocorrem através de válvulas. A câmara possui uma válvula na parte inferior e uma válvula na parte superior. A válvula inferior é utilizada para entrada de CO_2 , e a válvula superior serve para retirada de oxigênio, através de uma bomba a vácuo, assim como para escape do CO_2 no final do ensaio. Essa válvula possui um manômetro para obter valores da pressão interna da câmara. As válvulas podem ser visualizadas na Figura 22.

Figura 22 - Câmara de carbonatação: (A) Válvula inferior; (B) Válvula superior e manômetro



FONTE: O autor (2020)

A câmara foi projetada com a finalidade de proporcionar uma concentração de CO₂ próxima de 100% e com uma capacidade de pressão de até 30 Psi. As condições de umidade e temperatura no interior da câmara são condições ambiente, fatores os quais a câmara não possui dispositivos para controlar.

4.3.4. Procedimento da cura por carbonatação

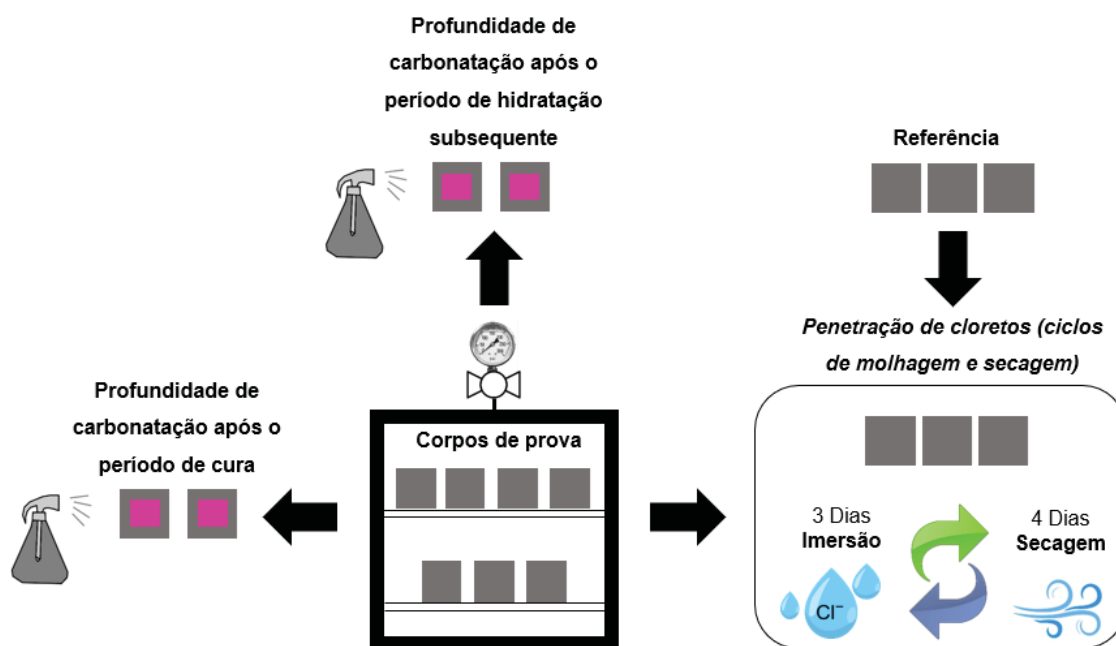
Foram realizados 5 lotes de moldagem, cada um com 21 corpos de prova. Após a moldagem de cada lote, as 24 amostras eram submetidas à cura por carbonatação em um determinado nível de pressão, cada lote com uma pressão diferente (5, 10, 15, 20, e 25 Psi), totalizando 5 pressões diferentes utilizadas para a carbonatação. Para cada pressão de cura por carbonatação, as amostras de concreto foram preparadas a partir de um único lote de mistura.

Em cada lote, as amostras permaneceram por até 32 horas dentro da câmara, retirando 8 amostras após 8 horas. Sendo assim, 7 corpos de prova foram submetidos à 8 horas de carbonatação, 7 à 24 horas de carbonatação, e mais 7 corpos de prova à 32 horas de carbonatação, totalizando 3 tempos diferentes de carbonatação em cada lote.

Destes 7 corpos de prova retiradas em cada tempo, 2 foram submetidos ao ensaio de profundidade de carbonatação após a cura, 2 foram submetidos ao ensaio de profundidade de carbonatação após os 27 dias de cura submersa, e 3 foram submetidos ao ensaio de penetração de íons cloreto. Um esquema ilustrando esses procedimentos é apresentado na Figura 23.

Foi criado também um lote para referência, que foi composto por 3 corpos de prova, os quais não foram submetidos à cura por carbonatação, apenas a penetração de cloretos.

Figura 23 – Representação da quantidade de amostras submetidas aos ensaios de durabilidade



FONTE: O autor (2020)

Para uma determinada pressão, após a etapa de pré-cura, as amostras foram cuidadosamente dispostas na câmara, e todas as conexões e acessórios necessários foram conectados.

As etapas a seguir descrevem a parte restante do procedimento de cura por carbonatação:

- **Etapa 1** - Antes de injetar o CO_2 , a câmara de carbonatação foi aspirada através de uma bomba de vácuo a uma pressão negativa, mantida por 5 minutos. Esse processo foi realizado a fim de assegurar que a câmara seria totalmente ocupada pelo gás CO_2 .
- **Etapa 2** - Após esse processo, o CO_2 foi injetado e a pressão no interior da câmara foi regulada para se manter constante, garantindo um fornecimento contínuo de CO_2 para o equipamento durante todo o período de carbonatação.
- **Etapa 3** - Após a exposição ao tempo definido, o suprimento de CO_2 foi fechado e a câmara foi despressurizada para recuperar as amostras curadas com 8 horas de CO_2 . Enquanto as amostras submetidas a um período

mais longo de cura (24 e 32 horas) permaneciam na câmara. Após a remoção dos corpos de prova curados por 8 horas, a câmara foi fechada e as etapas 1 e 2 foram repetidas para durações dos demais tempos de cura, e assim sucessivamente.

Após cada processo de recuperação dos corpos de prova, as amostras de concreto curado foram pesadas individualmente em uma balança eletrônica de alta sensibilidade (precisão de 0,01 g) para obter a massa pós-carbonatação. Vale ressaltar aqui que o tempo de recuperação das amostras do interior da câmara, entre o fechamento do suprimento de CO₂ e a estabilização da pressão para os demais corpos de prova na câmara de carbonatação foi de aproximadamente sete minutos.

4.3.5. Hidratação subsequente à cura por carbonatação

A hidratação subsequente à cura por carbonatação é fundamental para garantir uma reação hidráulica adicional dos grãos de cimento que não reagiram e melhorar a resistência e durabilidade do concreto.

As amostras após a cura por carbonatação foram imediatamente submersas em uma solução de água saturada com cal (Ca(OH)₂), conforme recomendado por Baki (2017), por um período de 27 dias. Esse procedimento totalizou uma cura total aproximada de 28 dias do concreto, sendo 1 dia aproximado de cura por carbonatação (8, 24 ou 32 horas), e 27 dias de hidratação subsequente. Essa hidratação subsequente à cura por carbonatação é recomendada por vários estudos que tratam deste tema (ZHANG; SHAO, 2016; ZHANG; CAI; SHAO, 2016; ZHANG; SHAO, 2018). Solução saturada de cal foi usada para evitar a lixiviação de Ca²⁺ nas amostras de concreto (HE *et al.*, 2016).

4.4. ENSAIOS DE DURABILIDADE

A apresentação dos ensaios de durabilidade que compõem o programa experimental serão descritos a seguir.

4.4.1. Profundidade de carbonatação

A carbonatação das amostras foi detectada utilizando a solução indicadora colorimétrica de fenolftaleína. Em conformidade com o método recomendado pela RILEM CPC 18 (RILEM, 1984), foi aspergido um indicador químico, composto por uma solução de 1% de fenolftaleína, 29% de água destilada e 70% de álcool absoluto, nas superfícies recém-fraturas. A solução torna-se da cor rosa púrpura em um meio altamente alcalino ou se mantém incolor se o pH for reduzido para aproximadamente 9. Assim, uma região incolor é indicativa da reação de carbonatação.

Os corpos de prova cúbicos foram fraturados longitudinalmente a face superior da amostra, com auxílio de uma prensa e duas barras metálicas posicionadas no centro da amostra, uma na parte superior e a outra na face inferior (Figura 24). Logo após a fratura, foi realizada a aspersão com solução de fenolftaleína na face fraturada.

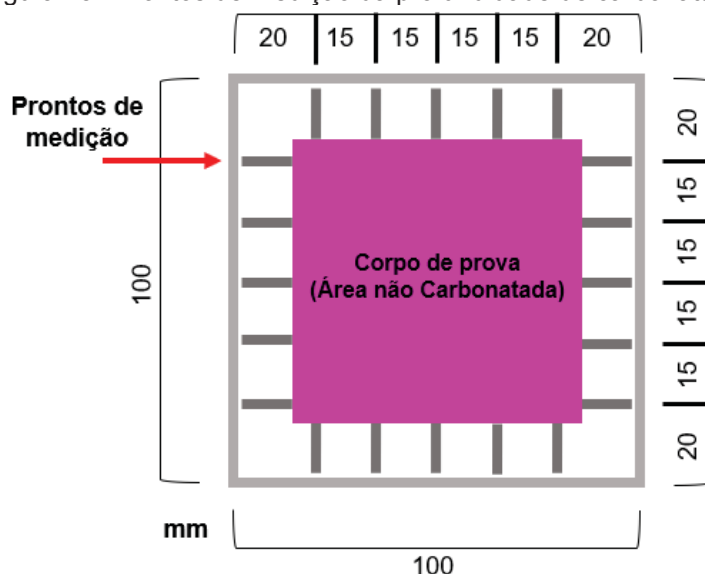
Figura 24 – Fratura dos corpos de prova com auxílio da prensa



FONTE: O autor (2020)

Realizaram-se as medições com o auxílio de um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm. Foram efetuadas 5 medidas de profundidade de carbonatação por face do corpo de prova, nos pontos mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Pontos de medição da profundidade de carbonatação



FONTE: O autor (2020)

A profundidade carbonatada das amostras foi considerada como sendo a média da profundidade carbonatada de cada face. O ensaio foi realizado nas amostras imediatamente após a cura por carbonatação e nas amostras que permaneceram na hidratação subsequente após os 27 dias.

4.4.2. Penetração de íons cloreto

Após a cura subsequente de 27 dias em água com cal, a penetração de íons cloreto, foi estimulada nos concretos. Para tal, os cubos de concreto foram inicialmente selados em quatro faces com resina epóxi impermeável, resistente a ambientes agressivos, para possibilitar a penetração unidirecional de íons cloreto.

A penetração de cloreto foi realizada no concreto através de ciclos de molhagem e secagem, em solução aquosa com 3,5% em massa de cloreto

de sódio (NaCl). Portanto, os concretos foram alternativamente imersos em solução de cloreto de sódio e secos ao ar livre. O ciclo completo obteve duração de uma semana, incluindo 3 dias de imersão total em solução com cloreto e outros 4 dias secando em condições ambiente. Esses parâmetros foram escolhidos tomando como base outras pesquisadas apresentadas na Tabela 4.

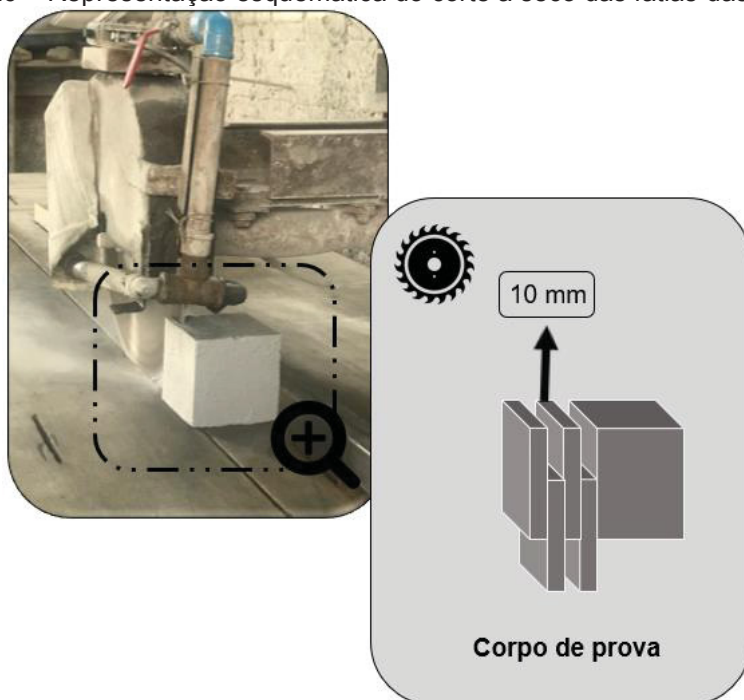
Os perfis de cloretos foram determinados após 30 ciclos completos de molhagem e secagem. A escolha do número de ciclos foi feita a fim de estender o programa experimental no maior tempo possível disponível para realização desta pesquisa, considerando questões de logística, produção, custo, armazenamento e tempo para defesa da dissertação.

4.4.3. Procedimento para determinação do perfil de íons cloreto

Os ensaios para análise da concentração de íons cloreto no concreto foram realizados em conformidade com o método recomendado pela RILEM TC 178-TCM (RILEM, 2002). Esse método fornece uma descrição geral para obtenção de perfis de concentração de cloretos no concreto, aplicável tanto para amostras de concreto em laboratório tanto para núcleos de concreto extraídos de estruturas in loco.

O método de retirada das amostras de concreto em pó a partir dos corpos de prova foi inicialmente realizado utilizando uma serra circular. O corte foi executado a seco em 4 fatias, uma a cada 10 mm da superfície das amostras (Figura 26). O esmagamento foi realizado utilizando um moinho de painelas, para obter a amostra em pó (Figura 27). Foi utilizado a amostra em pó passante na peneira 0,16 mm.

Figura 26 – Representação esquemática do corte a seco das fatias das amostras



FONTE: O autor (2020)

Figura 27 – Pulverização das fatias das amostras



FONTE: O autor (2020)

A escolha da quantidade de 4 profundidades espaçadas a cada 10 mm foi justificada devido: (i) a metodologia utilizada por Zhang e Shao (2018) (ii) ao alto custo para o corte a seco das fatias; (iii) a limitação do equipamento onde a mínima espessura de corte é de 10 mm; (iv) assim como, não era esperado que os íons cloreto atingissem uma profundidade superior a 40 mm após 30 semana de ciclos.

As quantidades das amostras em pó foram homogeneizadas para garantir um perfil representativo e permitir uma determinação precisa do teor de cloreto pelo procedimento químico, analisado por titulação com uso de uma solução de tiocianato de amônia (RILEM, 2002).

Para a determinação da concentração de cloretos através do método de titulação, conforme recomendado pela RILEM TC 178-TCM (RILEM, 2002), primeiramente foram preparadas cinco soluções, as quais serão descritas a seguir:

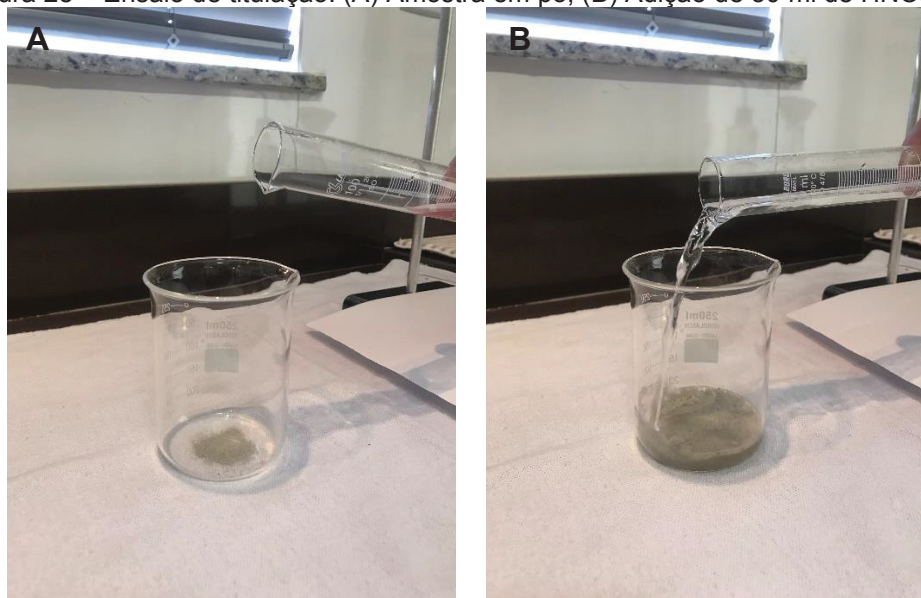
- Solução (1:2) de ácido nítrico (HNO_3) concentrado de 60%. Para tal, foi misturado em um recipiente de vidro o volume de 200 ml de ácido nítrico e 400 ml de água destilada.
- Solução (1:100) de ácido nítrico, utilizando 15 ml da solução de ácido nítrico (1:2) e misturando com 490 ml de água destilada.
- Solução de nitrato de prata (AgNO_3) com concentração de 0,05 mol/l. Para tal, foram pesadas 4,2467 gramas de nitrato de prata e o material foi diluído em 500 ml de água destilada.
- Solução de tiocianato de amônio (NH_4SCN) com concentração de 0,05 mol/l. Foram diluídas 3,8 gramas de NH_4SCN em 1000 ml de água destilada.
- Solução saturada de sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). A solução contém uma quantidade de soluto superior à solubilidade com a presença de corpo de fundo. Foram utilizadas 55 gramas de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ diluídas em 100 ml de água destilada. Também foram adicionados 10 ml da solução (1:2) de ácido nítrico (HNO_3) e, posteriormente, homogeneizada a solução.

Observação: Todas as soluções foram preparadas com água destilada (Água Milli-Q®) e com reagente de alto grau de pureza P.A (Para Análise).

O procedimento para execução do ensaio de titulação iniciou-se pesando com uma balança eletrônica de alta sensibilidade (precisão de 0,0001

g) cerca de 1 grama da amostra em pó do concreto. Essa amostra foi colocada em um recipiente de 250 ml e 50 ml de HNO_3 (1:2) foram adicionados, conforme a Figura 28. Após a finalização da efervescência, a suspensão foi aquecida até ferver por 1 minuto.

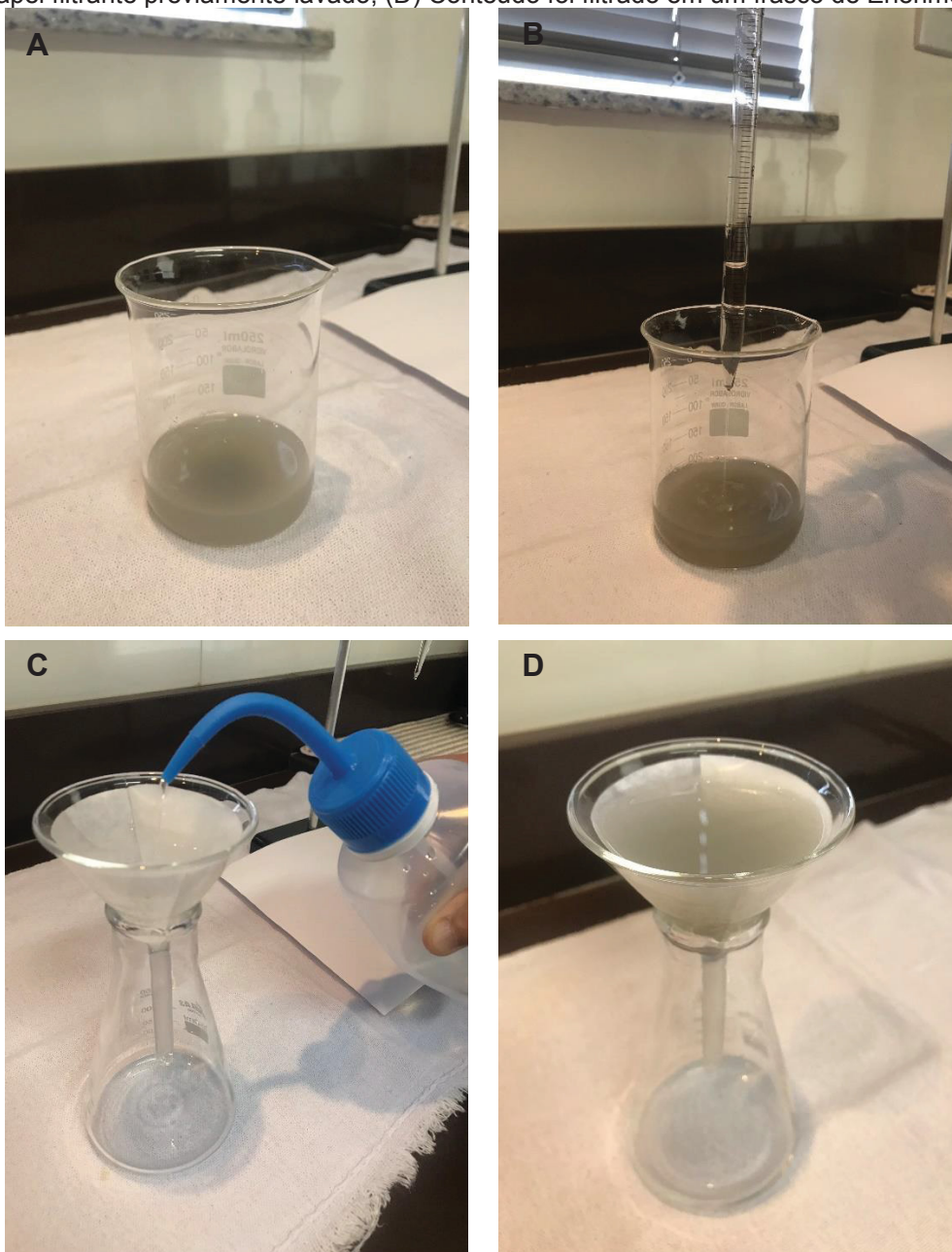
Figura 28 – Ensaio de titulação: (A) Amostra em pó; (B) Adição de 50 ml de HNO_3 (1:2)



FONTE: O autor (2020)

Por meio de uma pipeta, foi adicionado 5 ml da solução AgNO_3 com concentração de 0,05 mol/l. Novamente a solução foi aquecida até ferver por mais 1 minuto. Com o papel filtrante previamente lavado com HNO_3 (1:100), o conteúdo foi filtrado em um frasco de Erlenmeyer, com capacidade de 250 ml. O filtrado permaneceu esfriando até a temperatura ambiente. A Figura 29 representa cada etapa.

Figura 29 – Ensaio de titulação: (A) Solução aquecida; (B) Adição 5 ml da solução AgNO_3 ; (C) Papel filtrante previamente lavado; (D) Conteúdo foi filtrado em um frasco de Erlenmeyer

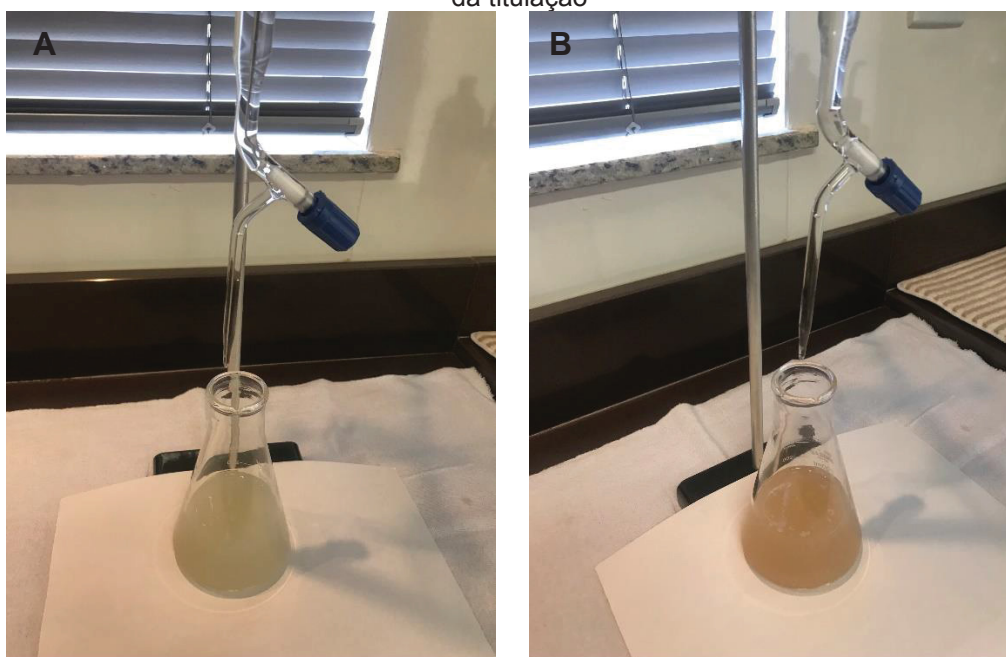


FONTE: O autor (2020)

20 gotas da solução indicadora saturada de sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) foram adicionadas ao filtrado por meio de uma pipeta de Pasteur. Logo após, a mistura foi vigorosamente misturada. A titulação foi realizada através de um bureta graduada com sensibilidade de 0,01 ml, com a solução de tiocianato de amônio (NH_4SCN). A titulação foi interrompida quando uma gota da solução de tiocianato produziu uma leve cor marrom avermelhada,

que não desapareceu com agitação. Então, o volume gasto (V_1) da solução NH_4SCN foi registrado. A Figura 30 representa o ponto de equivalência da titulação, a cor da amostra no início da titulação, e a cor da amostra ao termino da titulação, onde a coloração se tornou avermelhada e a titulação foi interrompida.

Figura 30 – Ensaio de titulação: (A) Coloração no início da titulação; (B) Coloração ao termino da titulação



FONTE: O autor (2020)

De acordo com o procedimento da Rilem (2002), se o teor de Cl^- do concreto for maior que 0,17%, o teste deve ser repetido usando um volume maior de solução de nitrato de prata (AgNO_3) com concentração de 0,05 mol/l (por exemplo, 10ml). Essa etapa foi cuidadosamente seguida durante a titulação deste estudo.

Foi executado um teste em branco usando o procedimento descrito anteriormente com os mesmos reagentes, mas sem a amostra de concreto. Assim, o volume gasto (V_2) da solução NH_4SCN correspondente ao teste em branco foi registrado.

O teor de cloreto no concreto, expresso em porcentagem em relação ao peso da amostra seca (% Cl), foi calculado conforme a Equação 6 (RILEM, 2002):

$$\text{Cloreto (\%)} = \frac{3,5453 \cdot V_{ag} \cdot M_{ag} (V_2 - V_1)}{m V_2} \quad (6)$$

Onde: V_{ag} é o volume de AgNO_3 adicionado (em ml); M_{ag} é a molaridade real da solução de $\text{AgNO}_3 = 0,05 \text{ mol/l}$, conforme, Rilem (2002); V_1 e V_2 são os volumes da solução de NH_4SCN (em ml) usados na amostra e no ensaio em branco, respectivamente; e m é a massa da porção da amostra (em gramas).

Esse método envolve a titulação do íon prata, em meio ácido, com uma solução padrão de tiocianato de amônio (NH_4SCN) e o íon Fe^{3+} como indicador. Essa reação produz uma coloração vermelha na solução com o primeiro excesso de tiocianato, de acordo com as Equações 7, 8 e 9 (VOGEL, 1992).

Reação inicial



Reação de titulação



Reação do indicador



Conforme as Equações 7 e 8, o precipitado é formado com um excesso de solução padrão de nitrato de prata AgNO_3 e a quantidade que não reage com os íons Cl^- é contratitulada com solução padrão de tiocianato de amônio (NH_4SCN). A mudança de cor ocorre devido ao tiocianato precipitar toda o nitrato de prata em excesso. O tiocianato de amônio vai acabar reagindo

com os íons (Fe^{3+}) formando o complexo (FeSCN^{+2}), que possui uma coloração vermelha intensa conforme a Equação 8 (OHLWEILER, 1981).

4.5. ENSAIOS MICROESTRUTURAIS

A seção atual destina-se a apresentação dos ensaios microestruturais, que compõem o programa experimental.

As análises de microestrutura são fundamentais para compreender e justificar as reações e recombinações químicas que acontecem no interior do concreto. Todas as amostras de microestrutura foram coletadas em diferentes profundidades dos corpos de prova. Amostras denominadas externas foram extraídas em uma faixa de 0-10 mm da superfície, e amostras denominadas como internas foram obtidas do núcleo do corpo de prova, situadas em aproximadamente 50 mm da superfície. Os corpos de prova destinados para análise microestrutural foram: 5P8H, 5P32H, 25P8H e 25P32H.

4.5.1. Microscopia eletrônica por varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observação e análise das características microestruturais das amostras. O equipamento utilizado para obtenção das imagens foi um microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN VEGA3 LMU, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME/UFPR).

Buscou-se realizar análises em MEV para verificar a morfologia dos cristais formados durante as fases de carbonatação das amostras, assim como, diferenças microestruturais entre amostras expostas a diferentes períodos de tempo e pressão durante o processo de cura por carbonatação, avaliando assim, aspectos relativos à densificação, homogeneidade e estrutura de poros das matrizes cimentícias. Para as amostras que tiveram contato com solução de NaCl, atentou-se à coleta de material correspondente a primeira e quarta fatia da análise do perfil de cloretos.

Para tal, as amostras foram fraturadas manualmente para reduzir de tamanho, que correspondeu ao formato cúbico com faces de aproximadamente 1 a 2 cm². O tamanho deve-se ao porta-amostra do equipamento ter seção circular de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro e altura máxima da amostra de 1,5 cm.

As amostras separadas para MEV associada à EDS foram coladas em um porta-amostra e não foram metalizadas com ouro. Após a análise dos pontos de EDS as faces destinadas à análise passaram por metalização, isto é, foram recobertas com ouro, a fim de se obter uma melhor condutibilidade das amostras e, conseqüentemente, melhor qualidade das imagens obtidas pelo MEV.

A paralisação das reações de hidratação do cimento foi necessária e feita conforme recomendado por Capraro *et al.* (2017). O processo de paralisação da hidratação foi executado a partir da imersão das amostras em álcool isopropílico absoluto 99,5% P.A, por 24 horas e subsequente secagem em estufa (40 ± 5) °C por 24 horas e armazenadas em um recipiente hermético contendo sílica gel até o momento da análise.

4.5.2. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios X (DRX) foi realizada a fim de identificar as alterações nos compostos hidratados devido as possíveis interações com a solução de cloreto de sódio.

Foi necessário utilizar amostras finamente moídas em um moinho de panelas e peneiradas (325 *mesh*). Apenas o material passante foi analisado.

A exposição das amostras pulverizadas aos raios-X foi realizada entre 5° e 90° 2θ, com passo angular de 0,02° 2θ e tempo por passo de 1 segundo. O aparelho utilizado foi o difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, com ânodo de cobre, 40 kV / 30 mA, e fenda divergente de 1°.

A identificação dos picos dos materiais analisados foi realizada por intermédio do *software X'Pert HighScore*, e comparada ao banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados obtidos em todos os ensaios se deu a partir da análise de variância (ANOVA). A ANOVA consiste na comparação entre dois fatores ($F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado}). Caso o valor de $F_{\text{calculado}}$ seja superior ao F_{tabelado} , a influência é considerada significativa. Para isso foi estabelecido um nível de confiança de 95%. Na sequência, as médias que se mostraram significativas foram comparadas pelo método de Tukey. As validações estatísticas foram desenvolvidas mediante auxílio do *software Action Stat*.

5. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões em relação aos ensaios desenvolvidos ao longo do programa experimental. Também são apresentados os resultados da análise estatística de comparação de médias feita por meio do teste de Tukey, a um nível de significância de 5%. A análise de variância, realizada para avaliar os efeitos dos fatores, assim como da interação entre fatores, é apresentada no APÊNDICE A.

5.1. VARIAÇÃO DE MASSA APÓS CURA POR CARBONATAÇÃO

A média de perda de água das amostras durante as 18 horas de pré-cura, que compreende o período de entrada e saída na câmara de seca foi de 50,43%. Esse resultado vai de encontro com os estudos de El-Hassan, Shao e Ghoulé (2013) e El-Hassan, Shao (2015), onde a perda de água para o mesmo período foi de 51%.

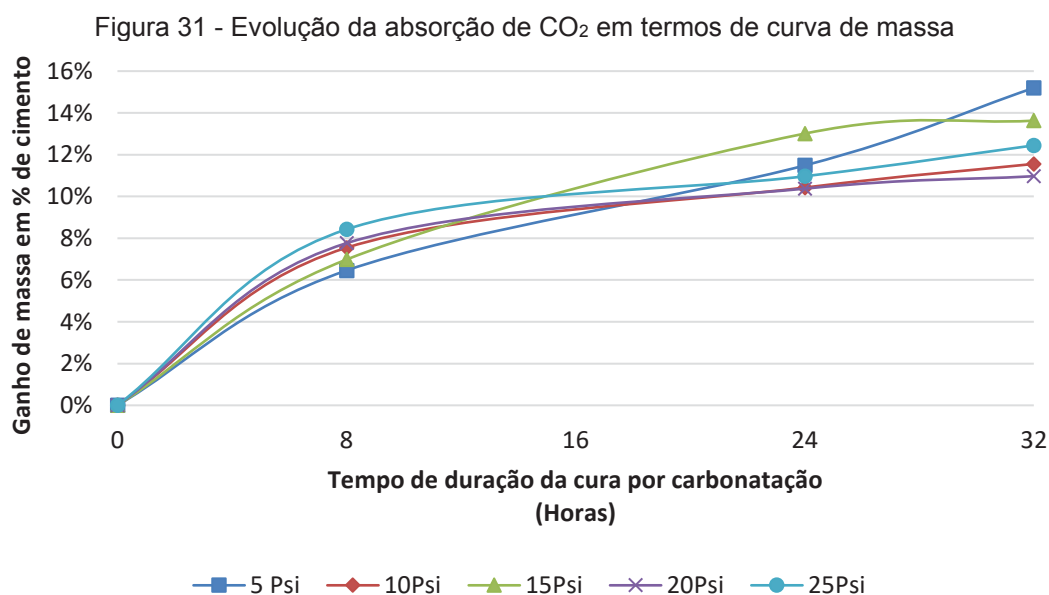
Na cura por carbonatação, a captação de CO₂ pode ser medida através de dois métodos distintos: o método de ganho de massa e o método de curva de massa (EL-HASSAN; SHAO; GHOULEH, 2013). A eficácia da técnica pode ser avaliada diretamente pela quantidade de CO₂ que foi captada pelo concreto. A absorção de CO₂ no método de ganho de massa é medida pela mudança de massa da amostra e pela quantidade de perda de água durante a carbonatação, conforme a Equação (10) (EL-HASSAN; SHAO; GHOULEH, 2013; ZHANG; CAI; SHAO, 2016). Portanto, essa água perdida precisa ser coletada do interior da câmara e adicionada à massa do elemento do concreto carbonatado. No entanto, o procedimento experimental empregado neste estudo não previu a determinação da perda de água, impossibilitando a aplicação da Equação (10).

$$\text{Absorção CO}_2(\%) = \frac{\text{Massa}_{\text{após carbonatação}} + \text{Massa}_{\text{perda de água}} - \text{Massa}_{\text{pré carbonatação}}}{\text{Massa}_{\text{cimento}}} \quad (10)$$

Diferentemente do método de ganho de massa, o método da curva de massa estima a captação de CO₂ no concreto, comparando a massa das amostras antes e depois da carbonatação, onde (M) é a massa após a cura por carbonatação e a variável (m) é a massa das amostras após a fase de pré-cura (antes da cura por carbonatação). Conforme descrito por Shi, He e Wu (2012), a massa medida do elemento de concreto carbonatado exclui a quantidade de água perdida na reação exotérmica, que ocorre durante a cura por carbonatação. Sendo assim, o resultado é expresso em termos de absorção de CO₂ em percentual de massa de cimento, como apresentado na Equação (11) (EL-HASSAN; SHAO; GHOULEH, 2013; ZHANG; CAI; SHAO, 2016).

$$\text{Absorção CO}_2(\%) = \frac{M - m}{\text{Massa}_{\text{Cimento}}} \quad (11)$$

A Figura 31 mostra a captação de CO₂ determinada a partir da Equação (11), expresso como porcentagem de cimento. No geral, o ganho de massa das amostras de concreto continuou durante toda a duração da cura, mas em taxas decrescentes. Para as amostras da pressão de 25 Psi, cerca de 67,76% do ganho total de massa foram atingidos em 8 horas de cura.



FONTE: O autor (2020)

Além disso, pode-se notar que a taxa decrescente de ganho de massa à medida que a cura progrediu foi mais pronunciada nas pressões de 10 e 20 Psi, enquanto as demais pressões exibiram o comportamento da taxa decrescente em menor grau (Tabela 12).

Tabela 12 – Progressão do ganho de massa em relação ao tempo de cura por carbonatação

Tempo	Pressão				
	5 Psi	10Psi	15Psi	20Psi	25Psi
0 - 8 Horas	0,81%	0,94%	0,87%	0,97%	1,05%
8 - 24 Horas	0,31%	0,18%	0,38%	0,16%	0,16%
24 - 32 Horas	0,46%	0,14%	0,08%	0,07%	0,18%

FONTE: O autor (2020)

As amostras da pressão de 5 Psi, após 32 horas de cura, apresentou o maior ganho de massa em comparação com as demais pressões. Portanto, essa amostra apresentou o potencial máximo de captação de CO₂. Isso se deve a complexidade dos fenômenos ocorrendo paralelamente, como a saída de água remanescentes no interior do concreto junto com a penetração de CO₂.

Sendo assim, pode-se observar que a utilização da pressão de 5 Psi proporciona um maior equilíbrio no ganho de massa, gerando uma progressão contínua em todos os tempos realizados de cura por carbonatação. Na pressão de 25 Psi o maior incremento de ganho de massa ocorreu nas primeiras 8 horas de tempo de cura.

A partir da utilização de uma baixa pressão de CO₂ (5 Psi), a cinética da reação ocorreu de forma lenta. Por outro lado, para a pressão de 25 Psi, a cinética de reação avançou de forma rápida nas primeiras horas. Sendo assim, a densificação da microestrutura pode colmatar a rede de poros, e o CO₂ encontrou maior dificuldade de penetrar no interior da amostra, em pressões mais elevadas para tempos mais prolongados.

Segundo Shi, He e Wu (2012), a perda de umidade durante o processo de cura é principalmente devida à reação exotérmica associada.

Como esperado, Castellote *et al.* (2008) demonstraram que a porcentagem de perda de água é diretamente proporcional ao grau de carbonatação, conforme determinado por uma redução na porosidade da pasta de cimento. Os dados de perda de umidade induzida pela cura por carbonatação são escassos na literatura, pois a maioria dos pesquisadores prefere fornecer mecanismos de compensação de umidade durante os experimentos.

Portanto, vale notar a importância de também quantificar a perda de água das amostras com o objetivo de quantificar o potencial de captação de CO₂ pelo método de ganho de massa. Os dados coletados pelos métodos de ganho de massa e curva de massa são duas medições simultâneas do mesmo processo e, portanto, devem ser comparáveis. Infelizmente não foi possível aplicar o método do ganho de massa, pois a água perdida dentro da câmara de carbonatação não foi coletada.

Portanto, os resultados apresentados na Figura 24 podem não representar diretamente a desidratação induzida por carbonatação das amostras. No entanto, a evolução da curva de massa apresentada é útil para avaliação comparativa dos efeitos do tempo e da pressão da cura por carbonatação.

A significância entre os níveis de pressão e os tempos de cura está disposta na Tabela 13.

Tabela 13 - Comparação múltipla de médias com os dados variação de massa

Tempo de Cura	Níveis de Pressão				
	5 Psi	10 Psi	15 Psi	20 Psi	25 Psi
8	A-I	A-I	A-I	A-I	A-I
24	B-II	B-II	B-II	B-II	B-II
32	B-III	B-III	B-III	B-III	B-III

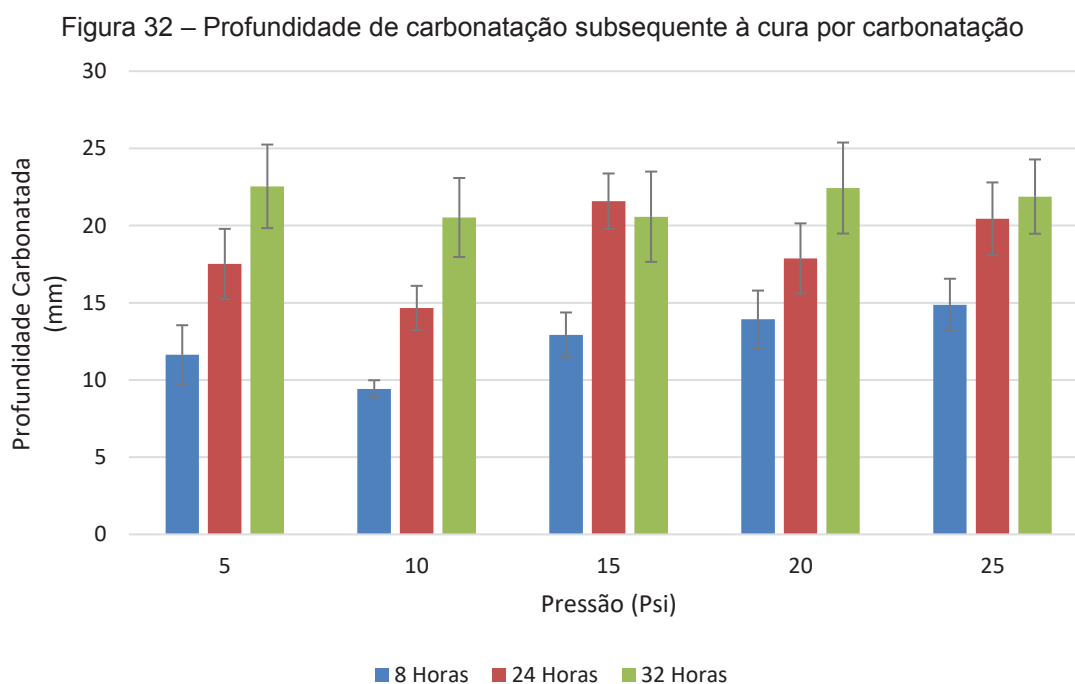
** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

A análise estatística demonstrou que não houve influência estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, da variável pressão de CO₂ para cada tempo utilizado. Por outro lado, para cada nível de pressão, o tempo de 8 horas apresentou diferença estatística significativa para

os demais tempos de cura (24h e 32h). Isso sugere que nas primeiras horas o incremento de absorção de CO_2 é maior (Tabela 12) e, após um determinado tempo de cura, essa absorção se estabiliza gerando um platô no ganho de massa.

5.2. PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO

Para mensurar a profundidade carbonatada foi utilizado o ensaio colorimétrico por meio do indicador químico fenolftaleína. As profundidades de carbonatação das amostras após a cura por carbonatação estão representadas na Figura 32.



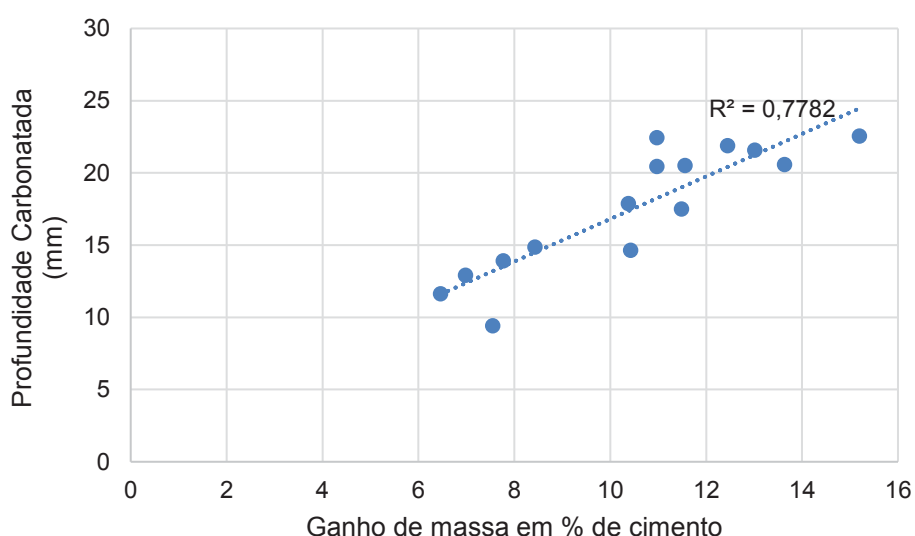
FONTE: O autor (2020)

Pode-se observar que ocorreu um incremento nos valores de profundidade de carbonatação em relação ao tempo de cura, embora, diante da pressão de 15 Psi, aparentemente as amostras submetidas a um tempo de cura de 24 horas e 32 horas tem a mesma profundidade de carbonatação. O efeito do tempo da cura por carbonatação é mais pronunciado para menores

pressões. Isso vai de encontro com os dados da curva de ganho de massa (Figura 24). Os dados de profundidades de carbonatação e curva de ganho de massa foram correlacionados (Figura 33). De acordo com a Figura 33, existe uma correção moderada dos dois fatores.

Este resultado vai de encontro ao esperado, visto que quanto maior o ganho de massa, maior a profundidade de carbonatação das amostras de concreto.

Figura 33 – Correlação entre profundidade de carbonatação e curva de ganho de massa



FONTE: O autor (2020)

Diante dos fatos apresentados, pode-se observar que, para menores níveis de pressões, as reações da carbonatação ocorrem de forma mais lenta, porém de maneira mais contínua. Para altos níveis de pressão, a porosidade superficial é afetada em um curto período de tempo, ocorrendo um refinamento da estrutura dos poros, gerando um bloqueio para difusão do CO_2 no interior do concreto.

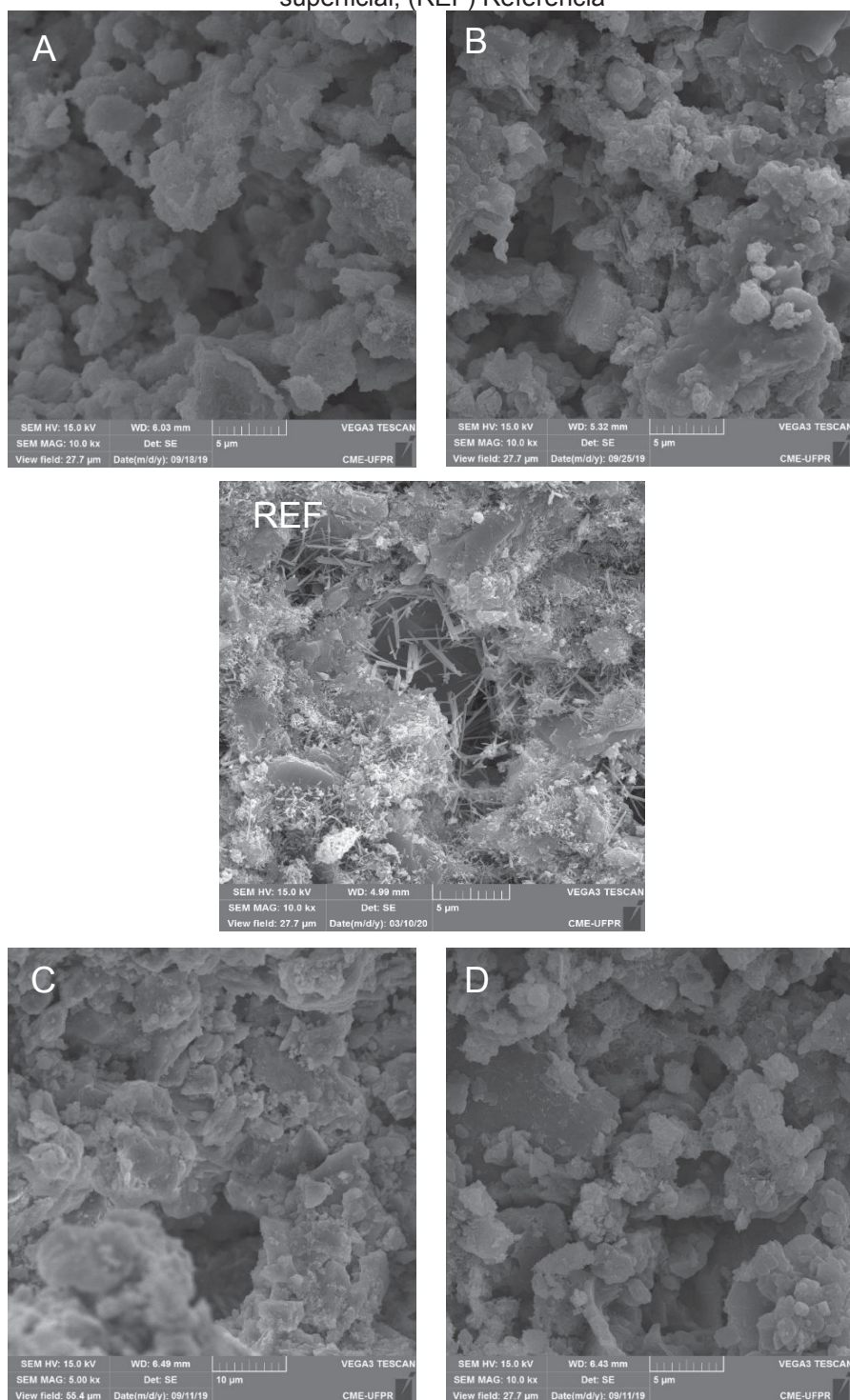
Esse fenômeno pode ser comprovado nas imagens da análise de MEV, onde a superfície das amostras curadas com 5 e 25 Psi aparenta ser mais densa em comparação a amostra de referência, conforme a Figura 34.

Em uma análise microestrutural através da porosimetria por intrusão de mercúrio, Chen e Gao (2019) observam que as condições de carbonatação

podem influenciar consideravelmente a estrutura dos poros da pasta de cimento. A superfície das amostras comporta porosidades muito mais baixas em relação as camadas internas. A proporção de poros capilares pequenos (25 a 1000 nm) diminuiu, enquanto os poros capilares grandes (1000 a 105 nm) aumentavam com o aumento da profundidade das amostras. Isso indicou que a cura por carbonatação pode refinar a estrutura dos poros de maneira eficaz.

O CaCO_3 gerado na carbonatação tende a precipitar na parede dos poros capilares na pasta de cimento, levando à diminuição de poros capilares maiores (PHUNG *et al.*, 2015).

Figura 34 - Análise de MEV após a cura por carbonatação, (A) 5 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 5 Psi – 32 Horas, superficial; (C) 25 Psi – 8 Horas, superficial; (D) 25 Psi – 32 Horas, superficial; (REF) Referência



FONTE: O autor (2020)

Existem duas influências essenciais da cura por carbonatação nas propriedades de materiais à base de cimento: a rápida reação da carbonatação

que acelera o desenvolvimento da resistência em idade iniciais; e a composição química e a microestrutura alteradas causadas pela precipitação do carbonato de cálcio, melhorando assim o desempenho e a durabilidade (QIN; GAO, 2019).

A significância entre os níveis de pressão e os tempos de cura está disposta na Tabela 14.

Tabela 14 – Comparação múltipla de médias com os dados da profundidade de carbonatação

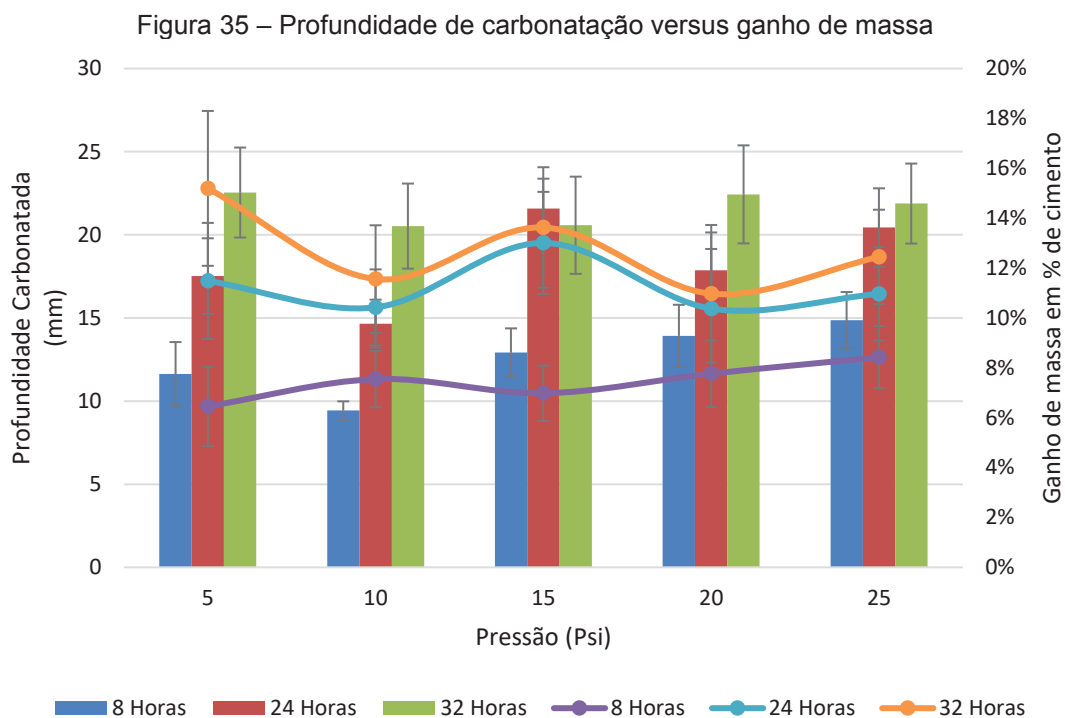
Tempo de Cura	Níveis de Pressão				
	5 Psi	10 Psi	15 Psi	20 Psi	25 Psi
8	A-I	A-II	A-III	A-III	A-III
24	B-I	B-II	B-III	B-I	B-III
32	C-I	C-I	C-I	C-I	C-I

** Médias seguidas de mesma letra, em cada coluna, e médias seguidas de mesmo numeral, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, em nível de 5% de probabilidade.

De acordo com a Tabela 14, houve diferença estatística entre todos os tempos de cura por carbonatação, mantendo-se fixo a pressão de CO₂. Isso comprova que o tempo de cura, pelo menos até o período investigado nesta pesquisa (até 32 h), é um parâmetro significativo para os resultados de frente de carbonatação. Contudo, a variação na pressão de CO₂ não teve um efeito significativo nos resultados de frente de carbonatação para o tempo mais longo utilizado nesta pesquisa (32 h). Isso indica que, de modo geral, para um tempo a partir de 32 horas, a pressão de CO₂ escolhida para a câmara de carbonatação não vai influenciar na frente de carbonatação. Dessa forma, os resultados desta pesquisa indicam que uma maior pressão deve ser utilizada para um menor tempo de cura (8 horas); por outro lado, para um maior tempo disponível (32 horas), uma menor pressão de CO₂ pode ser aplicada, o que favorece o uso da técnica em termos econômicos (menor gasto de CO₂) e de segurança (menor pressão interna na câmara).

Outra forma de analisar os resultados desta pesquisa é através da visualização da frente de carbonatação em conjunto com os resultados de curva de massa. A Figura 35 mostra essa relação, onde os elementos gráficos

de barras indicam a profundidade de carbonatação e as linhas correspondem curva de massa.

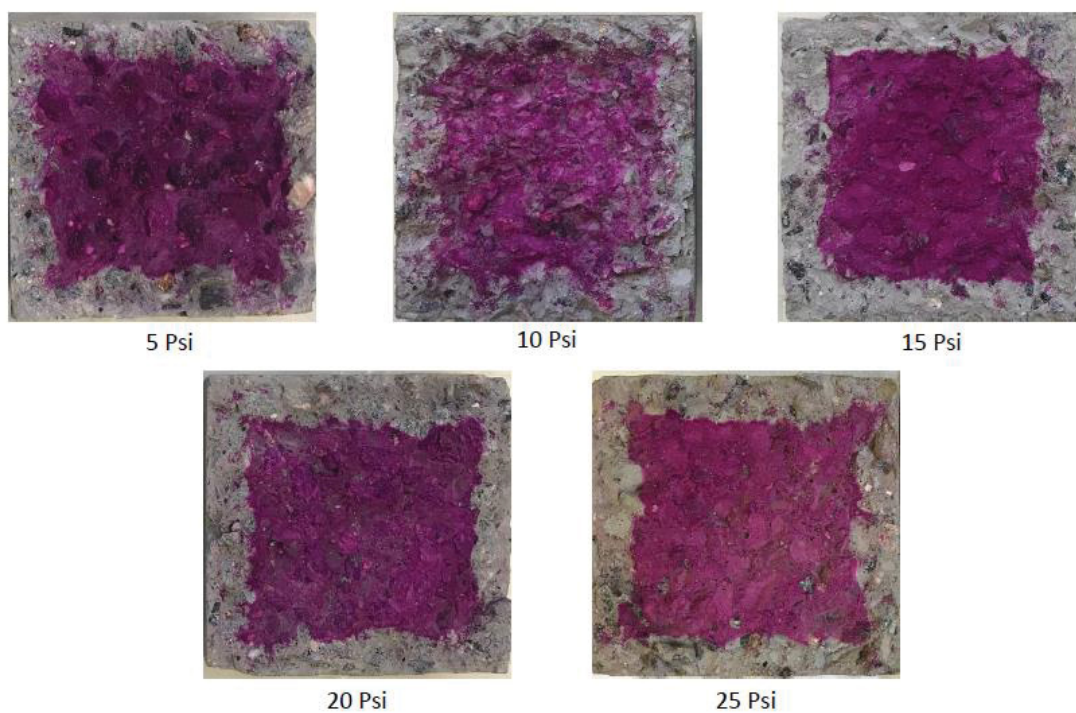


Em relação a curva de ganho de massa – que representa indiretamente a captura de CO_2 , o incremento dos valores ocorreu em relação ao tempo de cura, assim como confirmado por Ahmad *et al.* (2017). Quanto maior o tempo de cura, maior foi a provável captura de CO_2 .

Observando as pressões de 5 e 25 Psi em relação à captura de CO_2 , nota-se que o incremento dos valores com o aumento do tempo de cura foi mais acentuado na pressão de 5 Psi. Esse fenômeno foi suavizado na pressão de 25 Psi, onde as curvas dos tempos de cura se aproximaram. Esses resultados indicam que quanto maior a pressão na câmara de carbonatação, menor é o efeito do tempo de cura. Isso significa que a carbonatação em altas pressões tendem a se estabilizar mais rápido, e vai de encontro ao discutido anteriormente, uma vez que a carbonatação em pressões menores tende a ser mais progressiva ao longo do tempo.

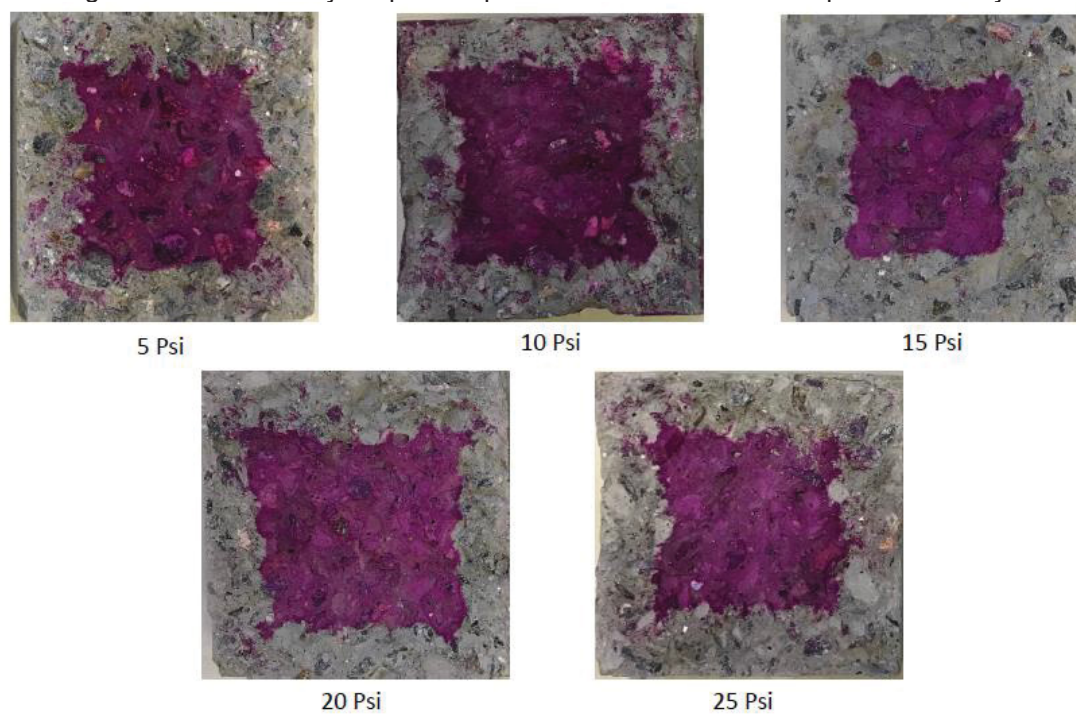
As Figuras 36, 37 e 38 mostra as frentes de carbonatação dos concretos em diferentes períodos de cura.

Figura 36 – Carbonatação após um período de 8 horas de cura por carbonatação



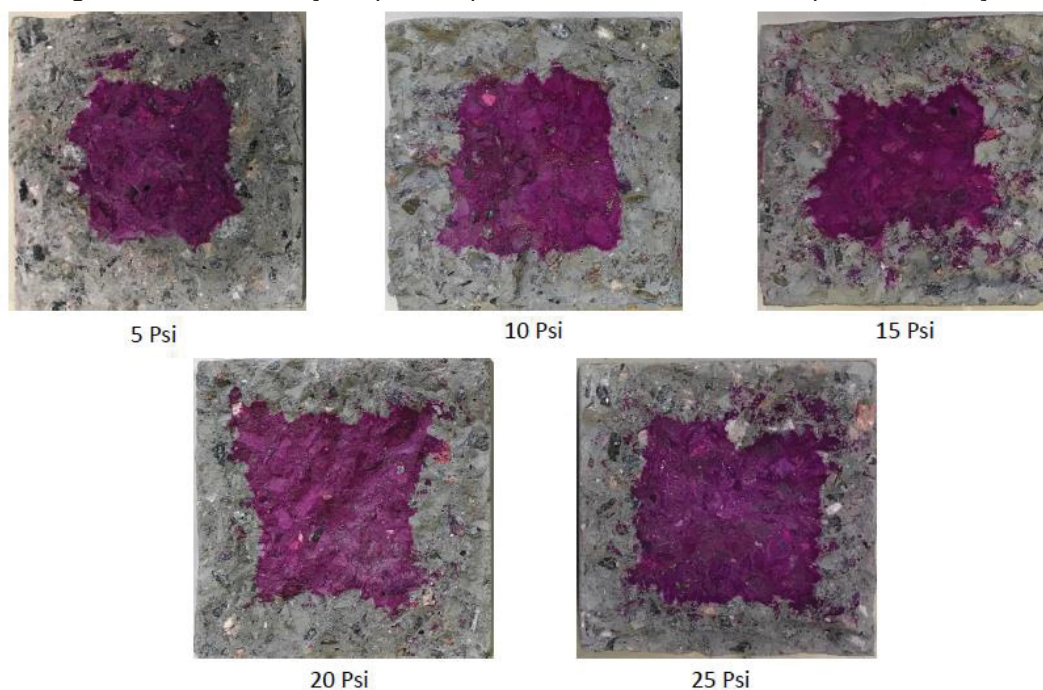
FONTE: O autor (2020)

Figura 37 - Carbonatação após um período de 24 horas de cura por carbonatação



FONTE: O autor (2020)

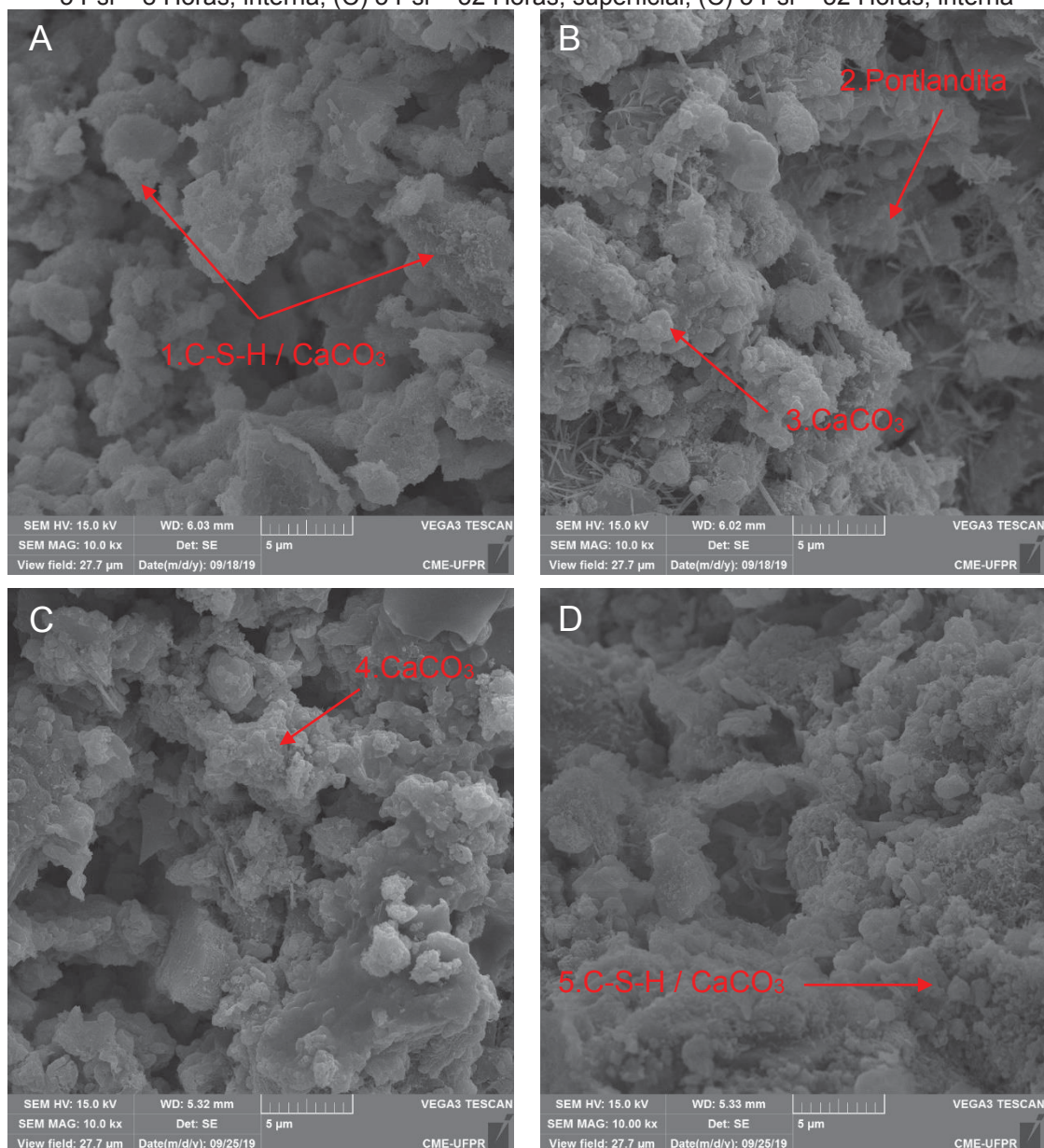
Figura 38 - Carbonatação após um período de 32 horas de cura por carbonatação



FONTE: O autor (2020)

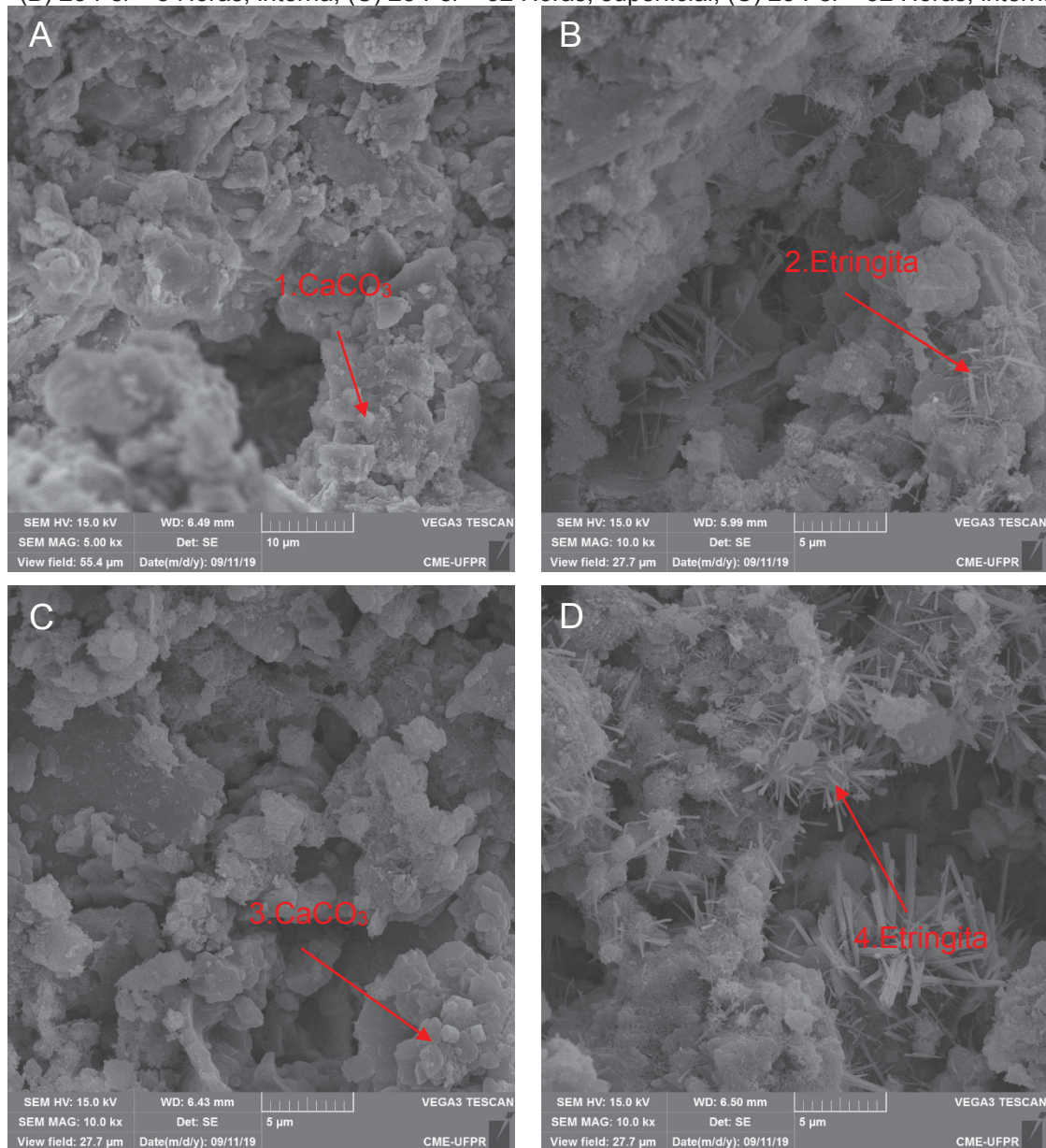
Com relação aos produtos hidratados formados, as Figuras 39 e 40 mostram as imagens de MEV dos concretos logo após a cura por carbonatação. As imagens denominadas como superficial e interna representam as amostras obtidas nas profundidades 0-10 mm (região carbonatada) e 50 mm (região não carbonatada), respectivamente.

Figura 39 – Análise de MEV após a cura por carbonatação, (A) 5 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 5 Psi – 8 Horas, interna; (C) 5 Psi – 32 Horas, superficial; (D) 5 Psi – 32 Horas, interna



FONTE: O autor (2020)

Figura 40 – Análise de MEV após a cura por carbonatação, (A) 25 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 25 Psi – 8 Horas, interna; (C) 25 Psi – 32 Horas, superficial; (D) 25 Psi – 32 Horas, interna



FONTE: O autor (2020)

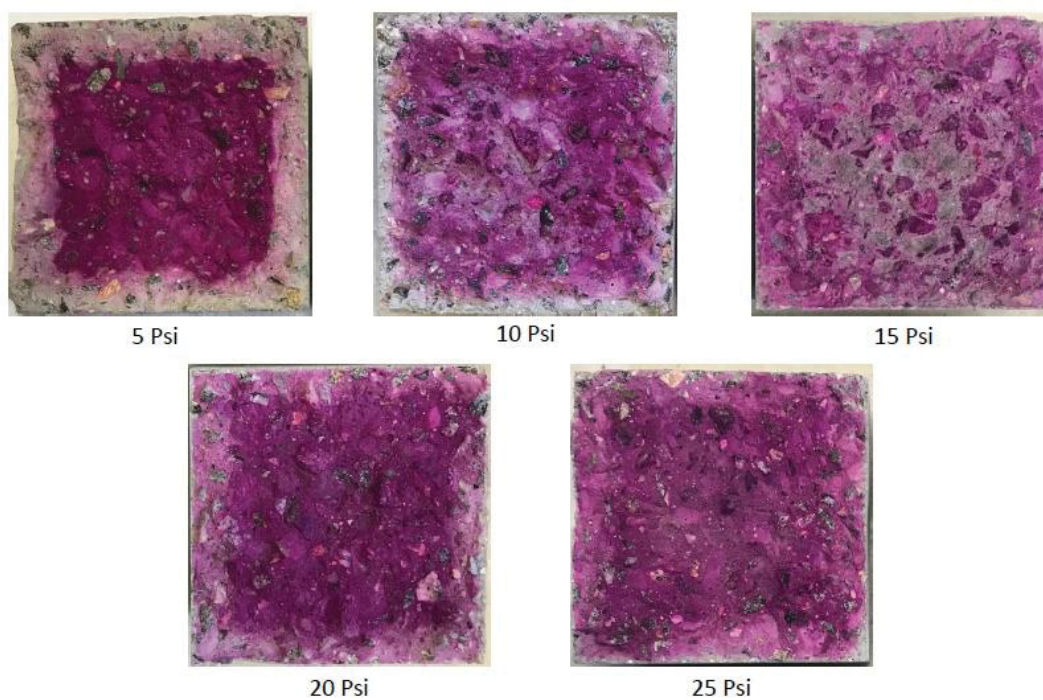
As Figuras 39 e 40 (A) e (C) (região superficial, portanto carbonatada) mostram uma intensa formação de CaCO_3 e C-S-H misturados, produtos resultantes da carbonatação acelerada (Equações 3 e 4) (ROSTAMI, 2012). Segundo Ahmad *et al.* (2017), a formação de CaCO_3 e C-S-H podem ser produtos de interação da hidratação e carbonatação do clínquer de cimento.

De acordo com a Figura 39 (D), a presença de Ca(OH)_2 tipo placa hexagonal foi observada com maior intensidade nas amostras internas, comprovando que a carbonatação não agiu em profundidades superiores a 50 mm do concreto. Isso vai de encontro com os resultados de profundidade de carbonatação apresentados na Figura 32. Além disso, cristais de etringita também foram identificados em maior quantidade nessas amostras mais internas. Destaca-se nas Figuras 39 e 40 (B) e (D) que a formação de etringita nas amostras internas do concreto ocorre em grande quantidade, com formação predominantemente nos poros da matriz, possivelmente originada da fase de hidratação da matriz, ou seja, do tipo não expansiva.

5.3. HIDRATAÇÃO SUBSEQUENTE

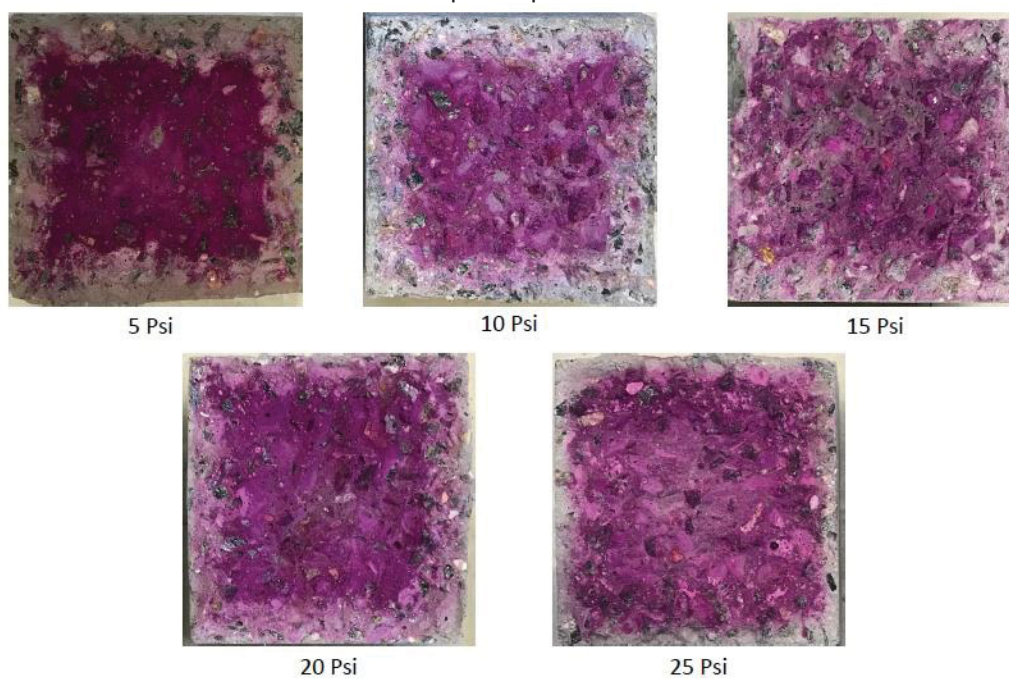
Foi utilizado o ensaio colorimétrico com a fenolftaleína nas amostras após o período de 27 dias de hidratação subsequente à carbonatação em água saturada com cal. Com base nas Figuras 41, 42 e 43, após 27 dias de hidratação subsequente, é possível observar mudanças visuais em relação as áreas carbonatadas das amostras. Toda a seção transversal tornou-se cor rosa púrpura e a profundidade de carbonatação apresentou uma expressiva diminuição. De maneira ilustrativa e comparativa, a Figura 44 mostra as faces após o contato com a solução de fenolftaleína dos corpos de prova imediatamente após a cura por carbonatação e após a hidratação subsequente de 27 dias. Apenas o tempo de 8 horas é apresentado, pois a tendência para os demais tempos de cura foi a mesma.

Figura 41 – Amostras submetidas à cura por carbonatação durante 8 horas, após a hidratação subsequente por 27 dias



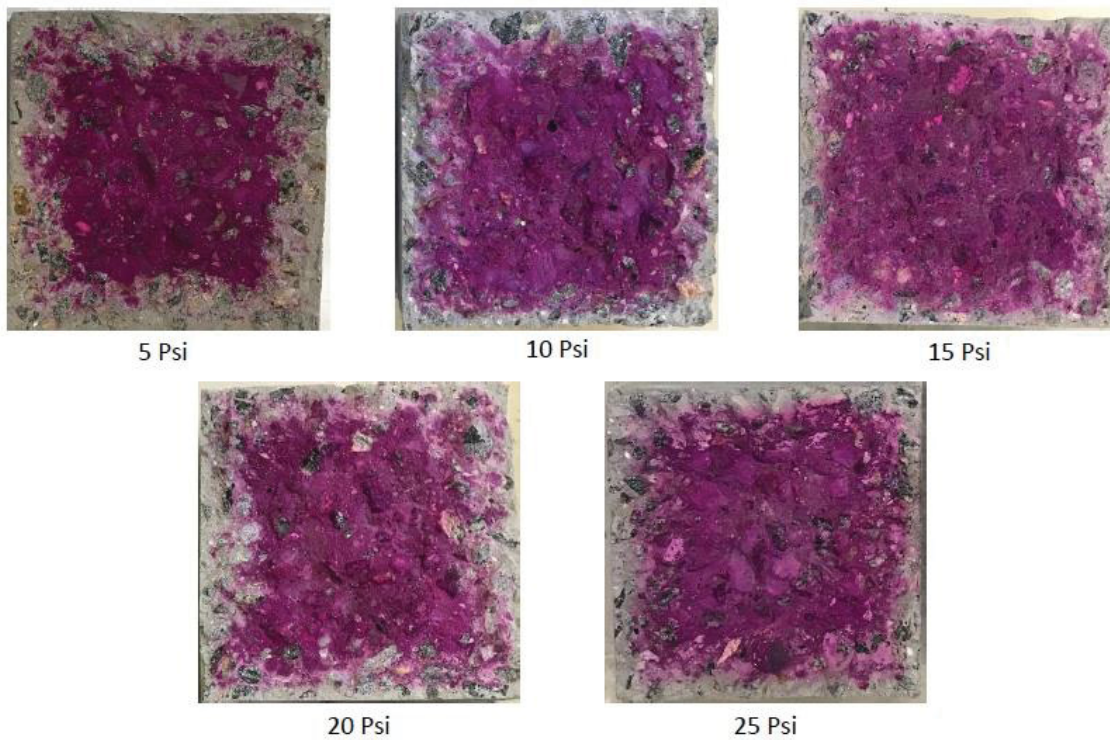
FONTE: O autor (2020)

Figura 42 - Amostras submetidas à cura por carbonatação durante 24 horas, após a hidratação subsequente por 27 dias



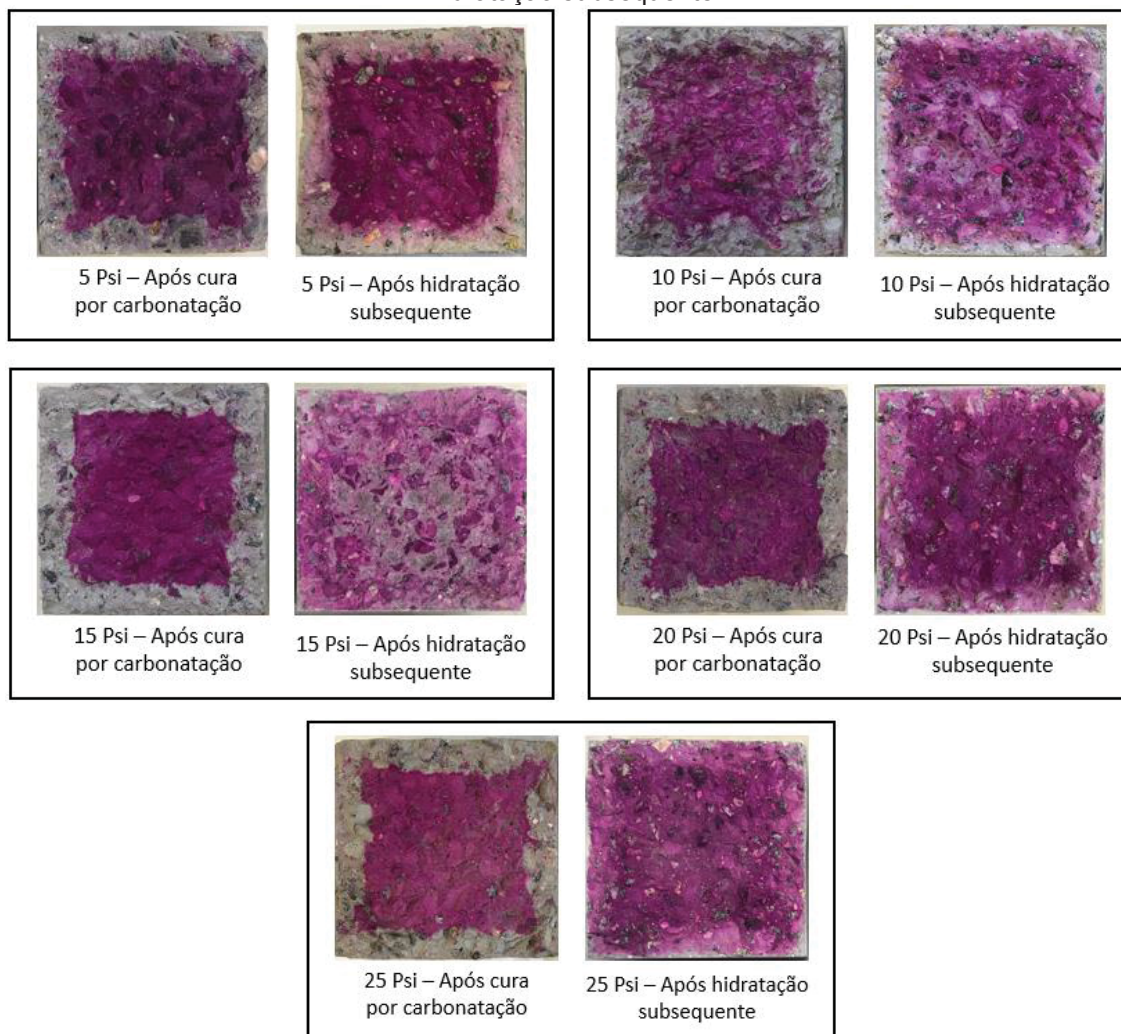
FONTE: O autor (2020)

Figura 43 - Amostras submetidas à cura por carbonatação durante 32 horas, após a hidratação subsequente por 27 dias



FONTE: O autor (2020)

Figura 44 - Carbonatação das amostras submetidas a cura por carbonatação (8 horas) e a hidratação subsequente



FONTE: O autor (2020)

De acordo com as Figuras 41-43, a frente de carbonatação se torna muito indefinida após os 27 dias de hidratação subsequente. Além da região rosa e incolor, uma tonalidade rosa clara aparece em uma transição entre essas duas áreas. Isso dificulta determinar o valor da frente de carbonatação. Como esse número estaria muito sujeito a interpretação do operador, essa pesquisa decidiu em não apresentar os valores de frente de carbonatação após a cura subsequente. Dessa forma, o que se pode afirmar é que a frente de carbonatação diminui após a hidratação subsequente.

A redução da frente de carbonatação após a hidratação subsequente ocorre pois os resultados da solução de fenolftaleína são

influenciados pela formação de novos produtos hidratados, inclusive portlandita, durante os 27 dias em água saturada com cal. Esses novos produtos alteram o pH de regiões que anteriormente (imediatamente após a cura por carbonatação) estavam carbonatadas e, portanto, incolores (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; ZHANG; SHAO, 2016b).

De acordo com Rostami *et al.* (2012), esse fator indica que a perda de água na idade precoce devido à cura teve um efeito negativo em inibir a formação de portlandita. Isso vai de encontro com as análises de MEV (Figura 39 e 40, (A) e (C)).

Da mesma forma, Zhang e Shao (2016a) relatam que, após 27 dias de hidratação subsequente, o pH dos concretos carbonatados, na superfície ou no núcleo, foi aumentado para um nível comparável as amostras de referência. Portanto, a cura por carbonatação produziu uma estrutura que era rica em carbonatos de cálcio na superfície, mas mantendo o pH elevado no núcleo. Assim o pH na superfície foi reduzido logo após a cura por carbonatação, mas pôde ser recuperado através da hidratação subsequente. Esses dados vão de encontro com os resultados da presente na dissertação.

As Figuras 45 e 46 mostram as imagens de MEV das amostras após 27 dias de hidratação subsequente em água saturada com cal. Na face superficial da amostra, pode-se observar a formação de cristais de etringita, conforme as Figuras 45 e 46 (A) e (C). Essa tendência é diferente das amostras obtidas imediatamente após a cura por carbonatação, onde CaCO_3 foi a fase dominante, conforme também relatado por Pan *et al.* (2017).

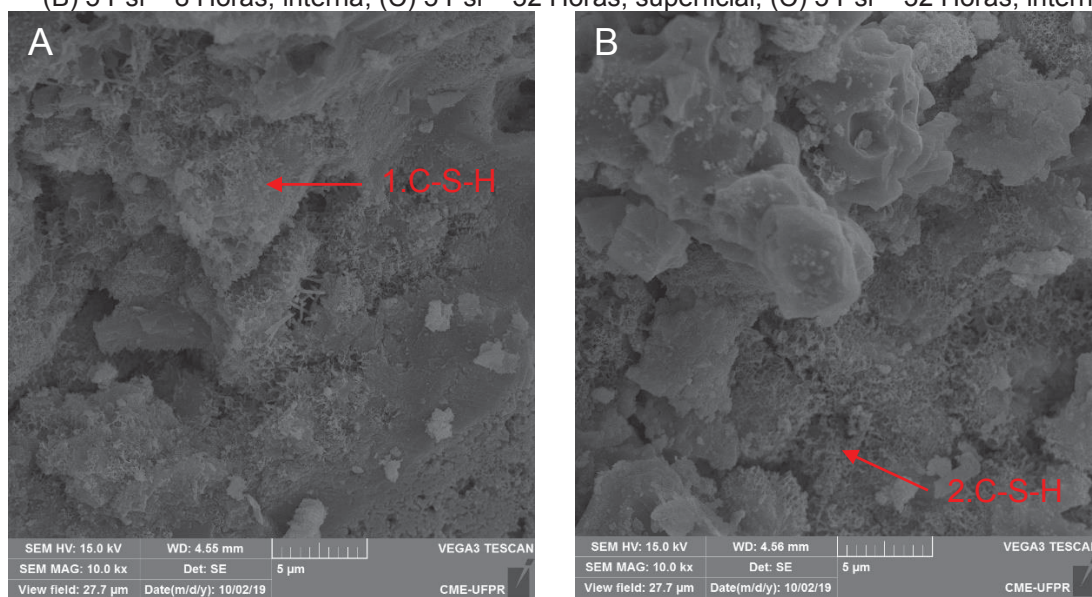
Analisando o núcleo das amostras após a hidratação subsequente, cristais de etringita também foram observados em alguns poros, como mostrado nos grupos (B) e (D) das Figuras 45 e 46.

Como a cura por carbonatação é realizado no concreto dentro de 24 horas após sua moldagem, os grãos de C_2S e C_3S não reagem totalmente. De acordo com Barron, Hamilton e Smith (2010), o C_3S é a fase mais importante no cimento para o desenvolvimento de resistência durante os primeiros 30 dias de idade do concreto, enquanto o C_2S reage muito mais lentamente e contribui para a resistência a longo prazo do cimento. Durante o período de 3 a 24

horas, cerca de 30% do cimento reage para formar hidróxido de cálcio e C-S-H. Após 10 horas de hidratação, o C_3S produz $Ca(OH)_2$, durante esse período ocorre também a formação de cristais de etringita. Portanto, a exposição contínua a ambientes úmidos permite a subsequente hidratação da porção residual de clínquer que não reagiu (KLEMM; BERGER, 1972). A microestrutura de um material a base de cimento pode conter uma mistura de C_2S , C_3S , C-S-H, $CaCO_3$ e $Ca(OH)_2$, mesmo após anos da data de moldagem.

Os estudos referentes a cura por carbonatação confirmaram a necessidade de se submeter o concreto a hidratação subsequente para maximizar o desempenho do material sob esta condição, principalmente no que se refere a resistência mecânica (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; HE *et al.*, 2016).

Figura 45 - Análise de MEV após a hidratação subsequente (A) 5 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 5 Psi – 8 Horas, interna; (C) 5 Psi – 32 Horas, superficial; (D) 5 Psi – 32 Horas, interna



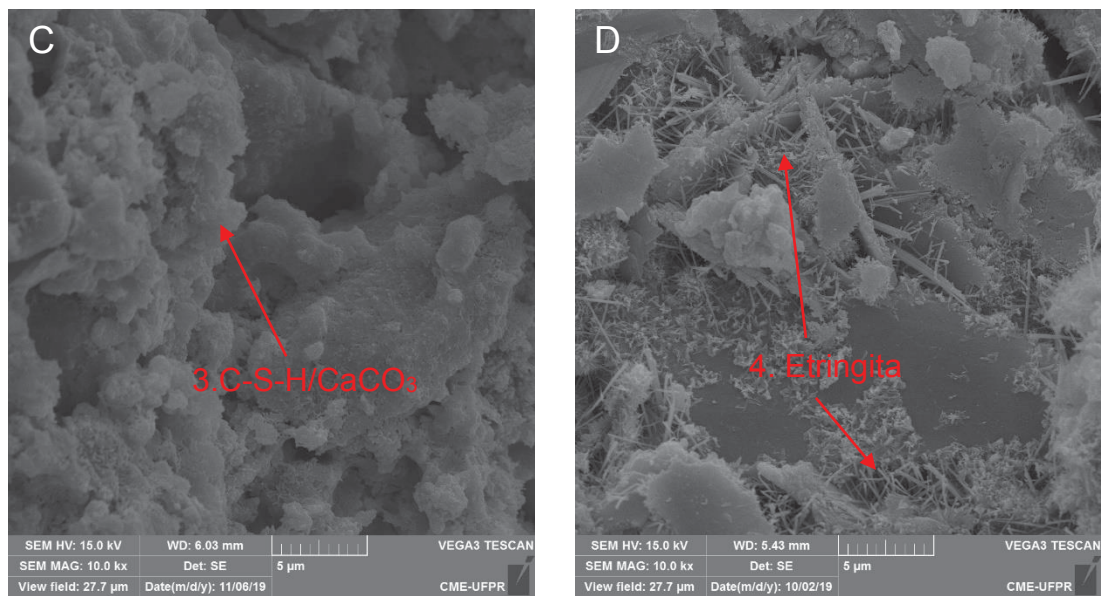
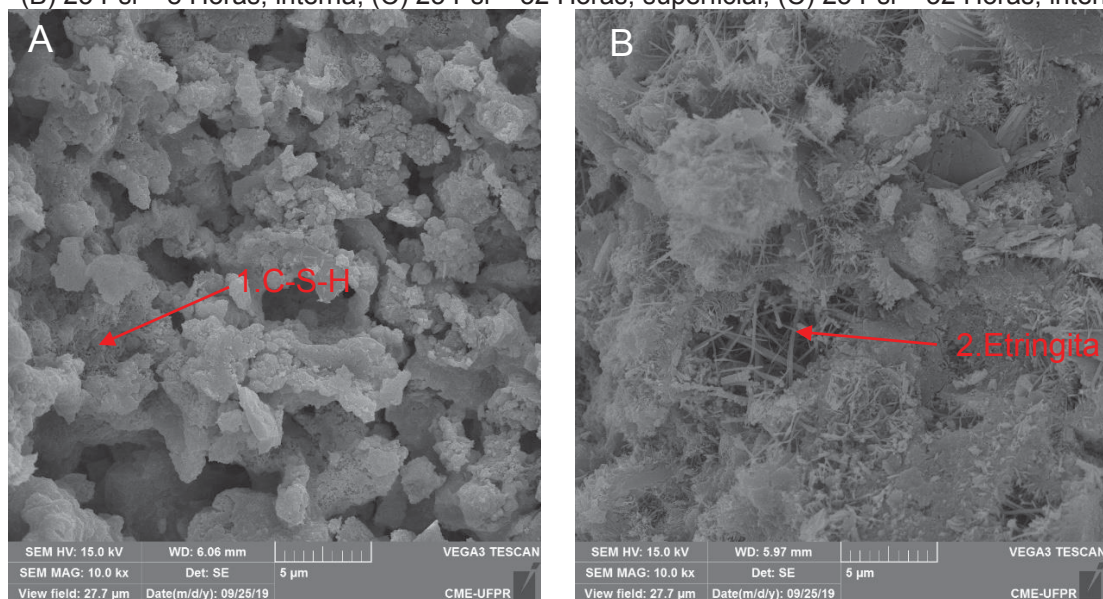
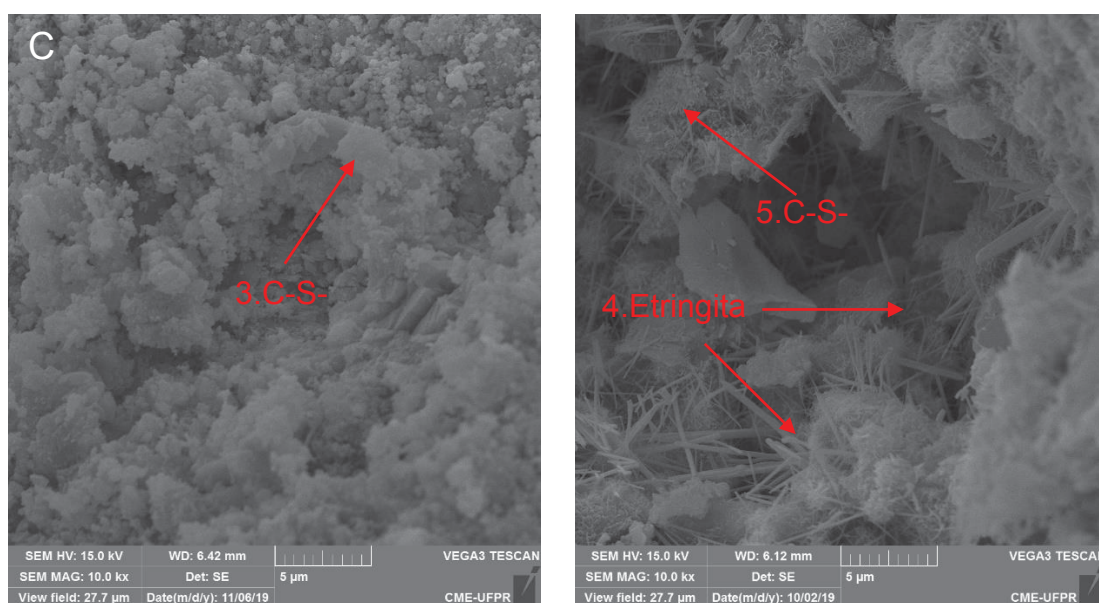


Figura 46 - Análise de MEV após a hidratação subsequente (A) 25 Psi – 8 Horas, superficial; (B) 25 Psi – 8 Horas, interna; (C) 25 Psi – 32 Horas, superficial; (C) 25 Psi – 32 Horas, interna





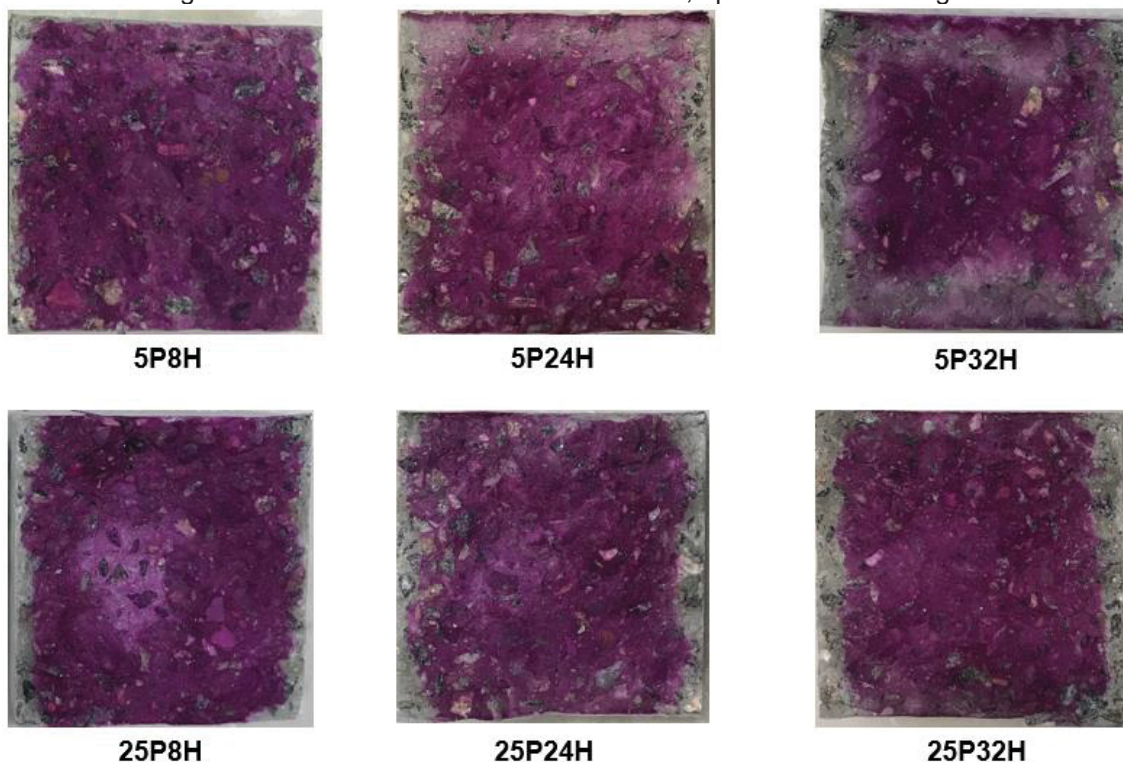
De acordo com a Figura 45 (A), a presença de gel C-S-H e cristais de etringita em forma de agulha foram encontrados na face superficial da amostra, indicando que o revestimento de CaCO_3 foi modificado e mais partículas de cimento foram hidratadas, o que sugeriu que as partículas de cimento se hidrataram gradualmente com o tempo de cura em água saturada com cal. Dessa forma, a microestrutura de todas as amostras (superficial ou interna) foi semelhante após a hidratação subsequente de 27 dias.

Após a hidratação subsequente, as partículas bem definidas de calcita (carbonato de cálcio), que foram facilmente observadas nas amostras imediatamente após a cura com CO_2 , dificilmente puderam ser identificadas, como mostrado nas Figuras 45 e 46 nos grupos (A) e (C). Isso comprova que uma vez terminadas as reações de carbonatação, a cura subsequente em água saturada com cal desencadeou a hidratação das partículas de cimento que não reagiram e, assim, o gel C-S-H se desenvolveu, preenchendo o espaço restante. As partículas de calcita foram, portanto, misturadas com C-S-H e, em seguida, foram cobertas gradualmente pelo gel de C-S-H.

Foram moldadas amostras adicionais para as pressões de 5 e 25 Psi, para verificar a frente de carbonatação após 30 semanas de ciclos de molhagem e secagem apenas com água. Dessa forma, essas amostras

seguiram o programa experimental das amostras destinadas ao ensaio de cloretos, porém os ciclos de molhagem e secagem foram realizados em água. Após os 30 ciclos essas amostras foram fraturadas ao centro e o ensaio colorimétrico utilizando fenolftaleína foi realizado. A Figura 47 mostra as alterações visuais na frente de carbonatação nos tempos de 8, 24 e 32 horas de cura por carbonatação. Os resultados vão de encontro com os resultados após a hidratação subsequente. Assim, toda a seção transversal permaneceu da cor rosa púrpura e a profundidade de carbonatação permaneceu com uma expressiva diminuição comparativamente ao observado logo após a cura por carbonatação.

Figura 47 – Amostra curadas com 5 e 25 Psi, após 30 ciclos em água



FONTE: O autor (2020)

Com objetivo de estudar as fases dos cristais formados, as Figuras 48 e 49 mostram os difratogramas das amostras, após a hidratação subsequente.

Figura 48 – Difratoograma da face superficial das amostras após a hidratação subsequente

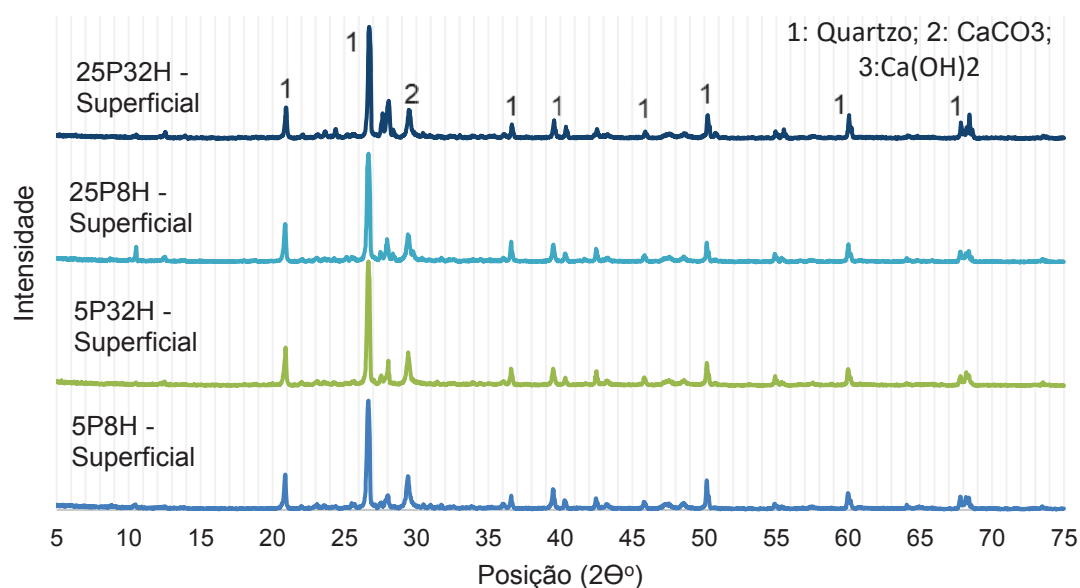
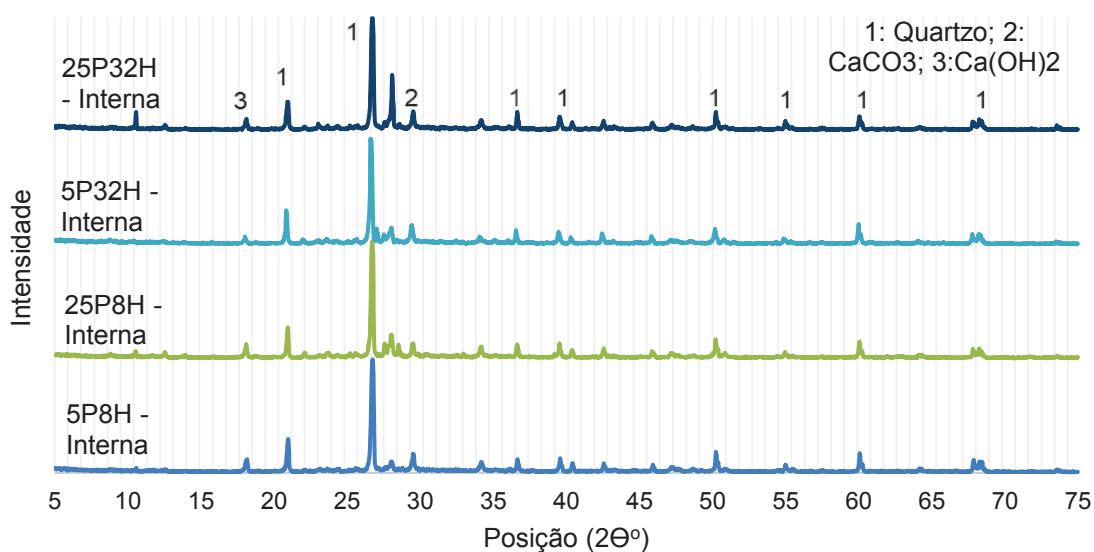


Figura 49 - Difratoograma da face interna das amostras após a hidratação subsequente



De acordo com as análises de DRX, o tempo e a pressão de CO_2 não interferiram na formação de novos produtos, uma vez que os difratogramas são semelhantes em relação a amostra obtida em uma mesma profundidade (superficial ou interna).

Em se tratando da diferença na região onde a amostra foi coletada, a principal diferença entre os difratogramas é a identificação do pico localizado

em $17,5^\circ$ (2θ) nas amostras internas. De acordo com o *software X'Pert HighScore*, esse pico pode ser relacionado com o Ca(OH)_2 .

5.4. ANÁLISE DA PENETRAÇÃO DE CLORETOS

As Figuras 50, 51 e 52 mostram os perfis de cloretos para os tempos de cura por carbonatação de 8h, 24h e 32h, respectivamente. A partir dessas figuras, é possível observar o efeito das pressões de CO_2 na resistência do concreto quanto à entrada de cloretos. O perfil da amostra de referência (não carbonatada) também é apresentado, assim como a representação do teor crítico de cloretos.

Figura 50 – Perfil de cloretos em amostras submetidas a 8 horas de cura por carbonatação

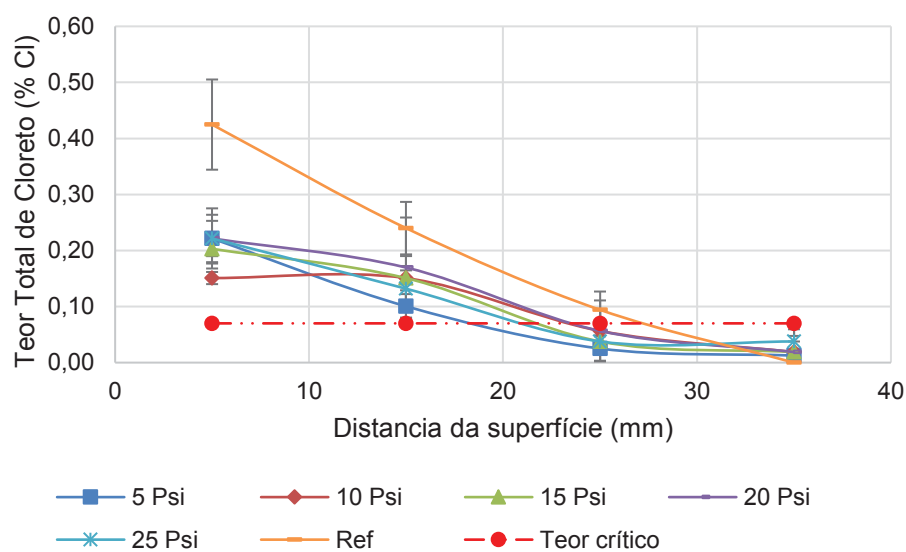


Figura 51 - Perfil de cloreto em amostras submetidas a 24 horas de cura por carbonatação

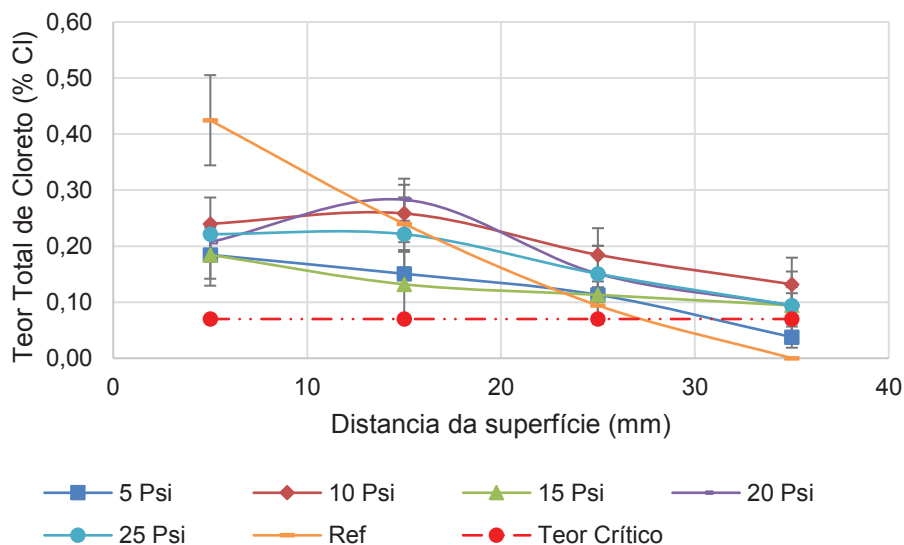
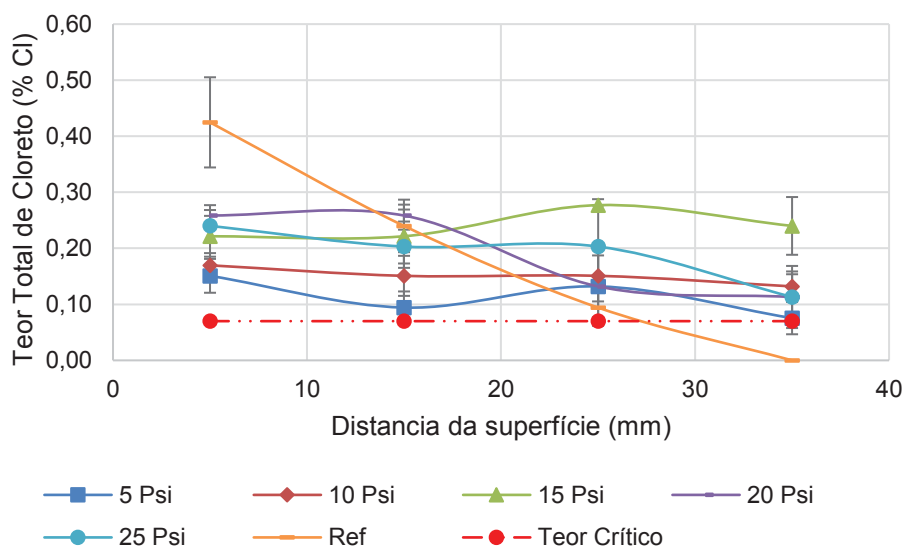


Figura 52 - Perfil de cloreto em amostras submetidas a 32 horas de cura por carbonatação



Segundo as Figuras 50, 51 e 52, o concreto curado por carbonatação apresentou, em geral, menor teor de cloreto total em comparação à referência. Essa redução acontece em todas as amostras na primeira profundidade avaliada (ponto mais próximo a superfície do corpo de prova, na faixa 0 a 10 mm). Nas profundidades mais internas, algumas concentrações de cloretos nos concreto carbonatados foram superiores a amostra de referência.

De acordo com o estudo realizado por Zhang e Shao (2016), também foi possível observar que, os conteúdos de cloreto total e livre são bastante reduzidos no concreto submetido à cura por carbonatação. O efeito é mais aparente na camada de 10-25 mm, onde o concreto curado por carbonatação apresentou teor de cloreto mais de 50% menor do que a referência de hidratação. Consequentemente, o risco de corrosão da armadura é altamente reduzido no concreto submetido à cura por carbonatação.

A menor concentração de cloretos totais nas camadas mais superficiais do concreto carbonatado está relacionada à extensa formação de calcita, originada da carbonatação, que bloqueia fisicamente a adsorção da solução de NaCl durante os ciclos de molhagem e secagem e reduz o teor de cloreto (NGALA; PAGE, 1997). Nas camadas mais internas, o efeito da cura por carbonatação no concreto é menos intenso, ou inexistente para profundidades superiores a 25 mm, como pode ser observado na Figura 32.

A maior redução dos perfis de cloretos dos concretos carbonatados, em comparação com a referência, ocorreu para o tempo de cura de 8 horas. Esse fenômeno ocorre devido a estrutura da rede de poros modificada pela carbonatação. Nesse caso, o dióxido de carbono foi precipitado como CaCO_3 e misturado com gel C-S-H, originando uma estrutura com uma menor permeabilidade. Portanto, usar um menor tempo de cura foi mais eficiente para aumentar a resistência do concreto quanto a penetração de cloretos.

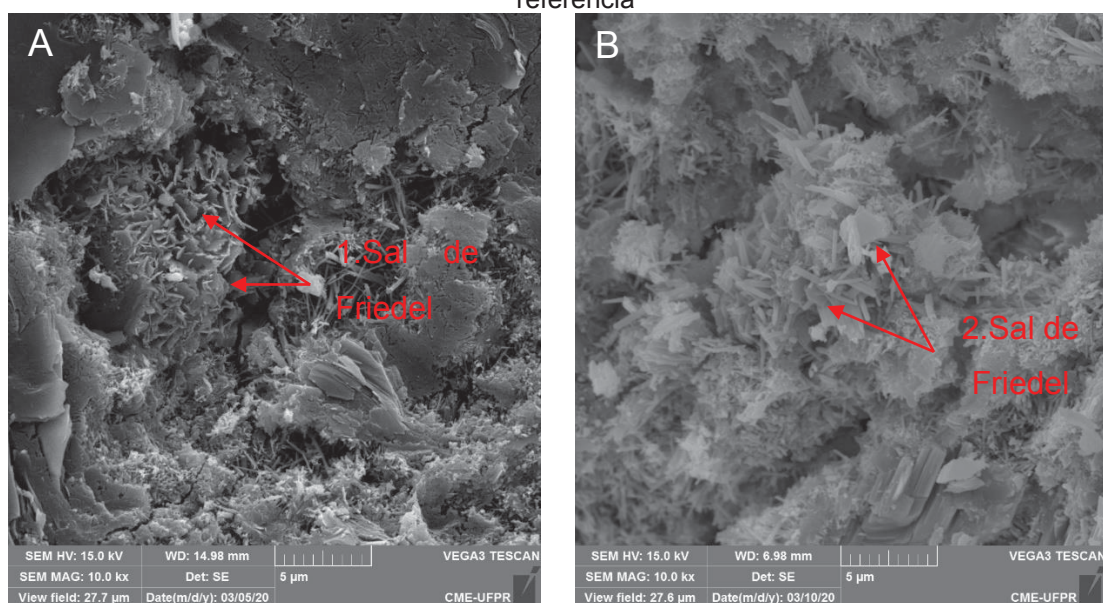
Esse resultado corrobora com os resultados de ganho de massa e profundidade de carbonatação. Para ambos os resultados o maior incremento das ações do CO_2 na matriz cimentícia ocorreu nas primeiras 8 horas.

Outra discussão importante proveniente das Figuras 50, 51 e 52 é que o efeito das pressões de CO_2 nos perfis de cloretos aumenta com o tempo de cura por carbonatação. Ou seja, o efeito da pressão foi menor para o tempo de cura de 8 horas. Por outro lado, aumentar a pressão reduziu a resistência do concreto quanto a entrada de cloretos para o tempo de cura de 32 horas. Mediante a essas observações, reduzir o tempo e a pressão durante a cura de carbonatação parece ser a melhor combinação de fatores para potencializar a redução da penetração de cloretos no concreto.

Quanto maior o tempo e a pressão de cura, a difusão de íons cloreto aumenta, apresentando um teor de comportamento mais horizontal. Em regiões internas, o teor de cloreto nas amostras curadas por carbonatação apresenta valores superiores, em relação as amostras de referência. Isso pode estar relacionado com a maior dificuldade das amostras carbonatadas fixar quimicamente os íons cloretos para a formação de sal de Friedel. Nesse estudo, foi encontrada uma maior dificuldade em identificar o sal de Friedel em amostras carbonatadas comparativamente as amostras de referência.

As análises de MEV nas amostras de concreto após as trinta semanas de ciclos de molhagem e secagem em solução de cloretos revelou a presença de sal de Friedel (Figura 53). Esse sal foi encontrado tanto em camada mais superficial, como em camadas mais externas do concreto. A capacidade de ligação química dos cloretos com as fases do cimento, com posterior formação de sal de Friedel, está altamente relacionada ao conteúdo de aluminatos na composição do cimento (KUOSA *et al.*, 2014). Portanto, o tempo de exposição (30 semanas) utilizados nesta pesquisa para exposição aos cloretos foi suficiente para permitir a combinação química de cloretos na matriz cimentícia. A identificação desses sais foi realizada através do EDS.

Figura 53 – Imagem do Sal de Friedel (A) Imagem obtida da camada 4 da amostra curada por carbonatação com 25 Psi por 8 horas ; (B) Imagem obtida da camada 1 da amostra de referência



Outra forma de analisar o efeito da cura de carbonatação na penetração de cloretos é através da organização dos perfis de cloretos separando as curvas com pressões diferentes e avaliando o efeito do tempo de cura. Isso pode ser observado nas Figuras 54, 55, 56, 57 e 58. Segundo essas figuras, quanto maior o aumento da pressão, menor o distanciamento dos perfis de cloretos das amostras carbonatadas em relação à referência. Isso reforça a hipótese de aumentar a pressão de CO_2 não parece ser uma solução adequada quanto a proteção do concreto quanto a entrada de cloretos.

Além disso, as Figuras 54-58 mostram claramente que aumentar o tempo de cura não melhora a resistência do concreto quanto a entrada de cloreto.

Figura 54 - Perfil de cloretos em amostras submetidas a pressão de 5 Psi durante a cura por carbonatação.

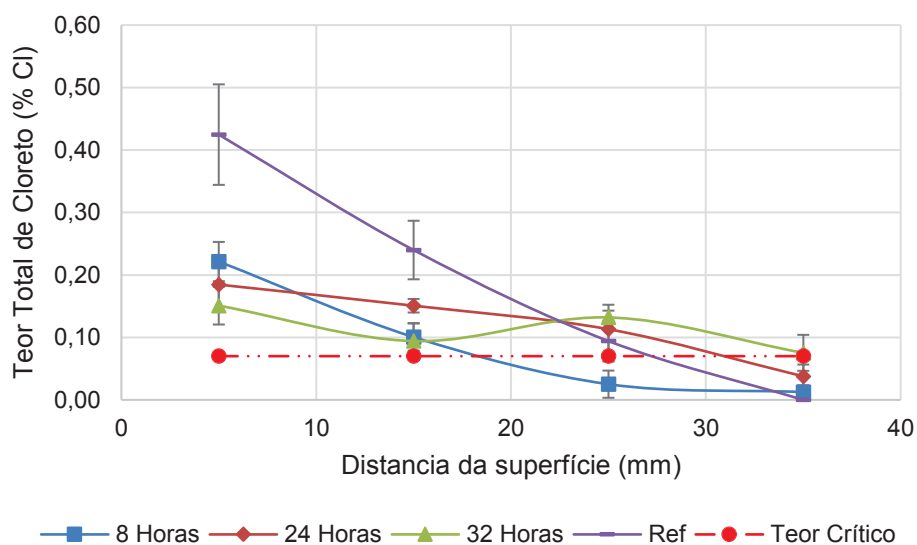


Figura 55 - Evolução do perfil de cloreto em amostras submetidas a pressão de 10 Psi durante a cura por carbonatação.

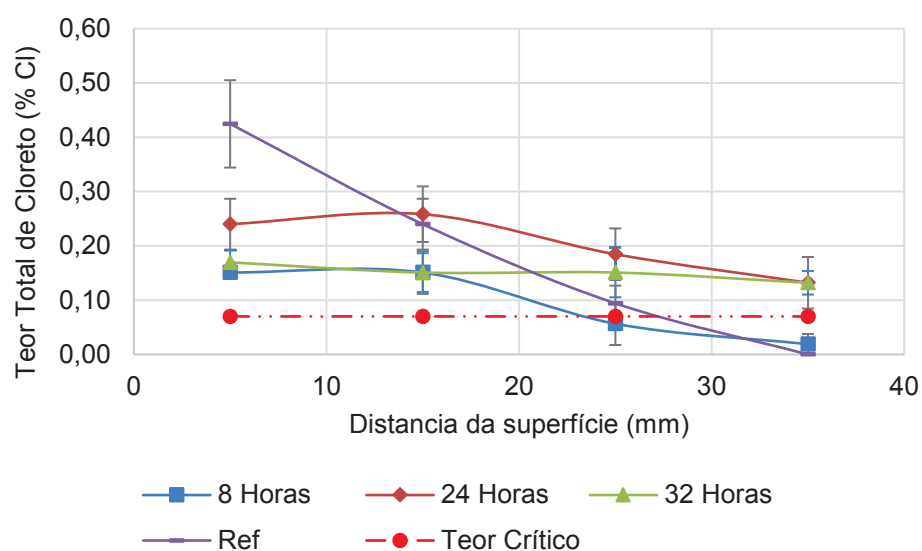


Figura 56 - Evolução do perfil de cloreto em amostras submetidas a pressão de 15 Psi durante a cura por carbonatação.

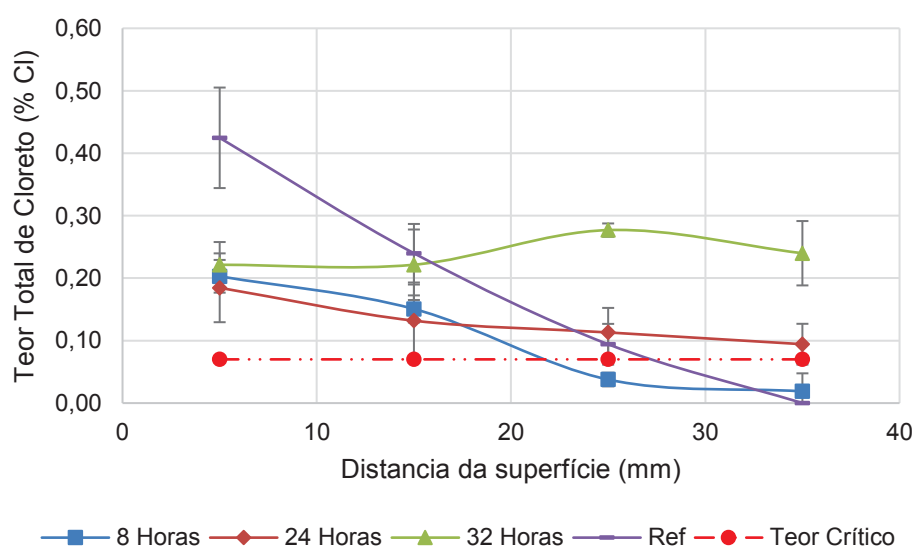


Figura 57 - Evolução do perfil de cloreto em amostras submetidas a pressão de 20 Psi durante a cura por carbonatação.

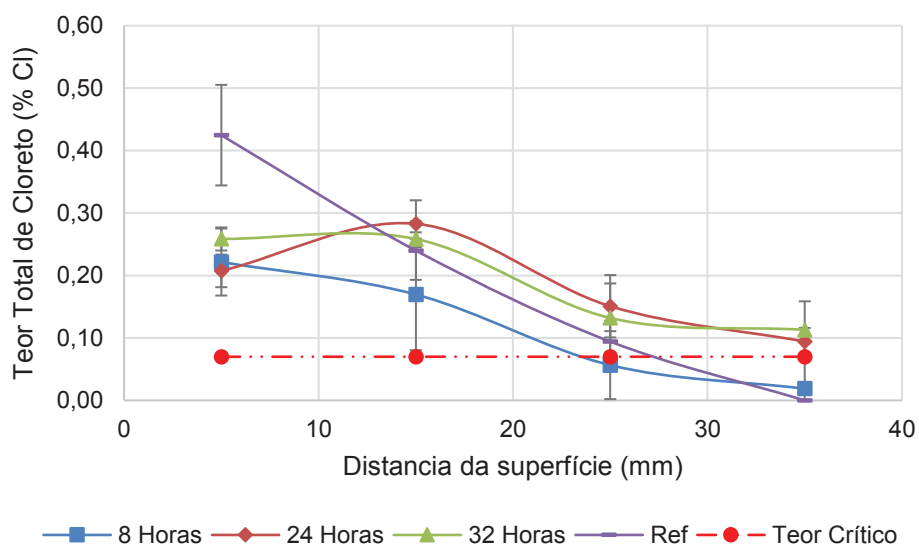
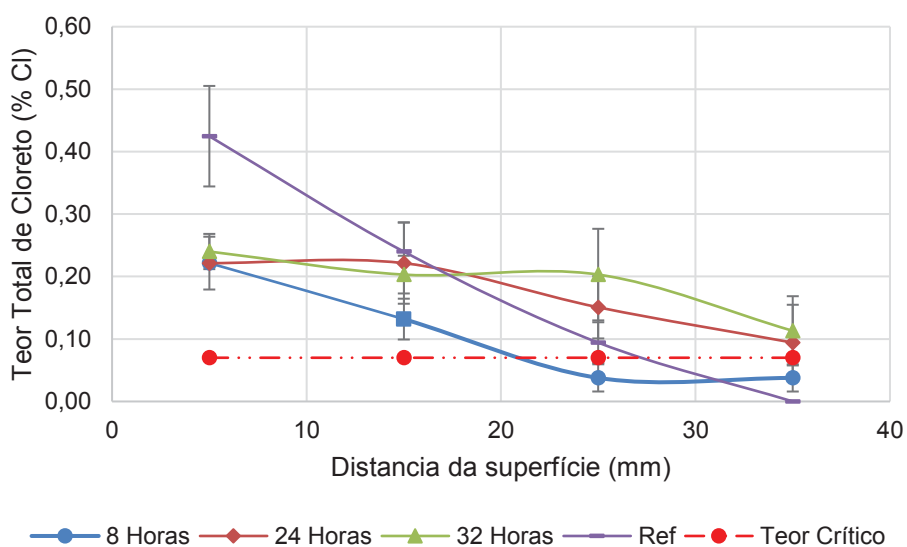


Figura 58 - Evolução do perfil de cloreto em amostras submetidas a pressão de 25 Psi durante a cura por carbonatação.



Na faixa da zona convectiva, o período de secagem pode resultar em uma solução de poros altamente concentrada de íons cloreto, que pode ser transportada aceleradamente para o interior da matriz cimentícia, devido à sucção capilar durante o período subsequente de molhagem. A ação de ciclos de molhagem e secagem pode resultar em uma zona convectiva, na qual a

concentração de cloreto atinge um teor máximo em um local próximo à superfície. A principal razão para a presença da zona convectiva é que a profundidade que influencia a umidade é limitada na superfície de exposição, geralmente variando entre 5 e 15 mm da superfície da matriz (YE *et al.*, 2012).

Por tanto, para determinar uma zona convectiva das amostras de concreto com maior precisão, primeiro centímetro da amostra deveria ser laminado em camadas menos espaçadas, permitindo a elaboração de um perfil de cloretos com mais pontos de análise, levando a determinação do pico de concentração do teor de cloretos com uma maior precisão.

Assim, essa determinação não foi possível devido a limitação de medida do equipamento utilizado para realizar o corte das fatias das amostras.

No geral, a penetração reduzida de cloreto nas amostras carbonatadas concordou com a observação da mudança da microestrutura após a cura inicial da carbonatação. Foi demonstrado através das análises de MEV que a microestrutura foi densificada através da cura por carbonatação em comparação a amostra de referência. O dióxido de carbono foi precipitado como carbonato de cálcio e misturado com C-S-H, criando uma estrutura superficial menos permeável (ROSTAMI *et al.*, 2012) e, portanto, dificultando a entrada de cloretos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os objetivos delineados inicialmente, assim como os resultados e discussões expostos no presente trabalho, são apresentadas neste capítulo algumas conclusões, bem como as produções científicas publicadas ou em andamento.

6.1. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, pode-se concluir que:

- A profundidade de carbonatação aumentou em relação ao tempo de cura. Porém o efeito do tempo de carbonatação é mais pronunciado para menores pressões. Isso revelou que pressões mais baixas resultam em uma carbonatação inicialmente mais lenta, contudo, mais progressiva.
- A análise de MEV das amostras após a cura por carbonatação exibiu a formação de calcita na superfície, enquanto C-S-H e etringita foram observados com maior intensidade na área não carbonatada.
- A cura por carbonatação reduziu o pH do concreto imediatamente após o processo. No entanto, essa redução na alcalinidade pode ser compensada após 27 dias de hidratação subsequente em água saturada com cal. Após esse período, a profundidade da frente de carbonatação apresentou uma diminuição. Essa redução é explicada pela hidratação das partículas de cimento anidras, produzindo nova quantidade de portlandita e gel C-S-H, preenchendo o espaço restante na matriz de cimento. As partículas de calcita foram, portanto, misturadas com C-S-H e, em seguida, foram cobertas gradualmente pelo gel de C-S-H.

- A presença de dióxido de carbono tem um impacto notável no comportamento de transporte de íons cloreto no concreto. Na exposição cíclica em solução de cloreto de sódio, o teor total de cloreto foi reduzido no concreto curado por carbonatação em relação à referência, principalmente nas primeiras camadas, onde o efeito da cura por carbonatação ocorre. No geral, os concretos curados por carbonatação foram mais resistentes à penetração de cloretos. Assim, o conteúdo de cloreto em amostras de concreto carbonatado é menor na região superficial. A metodologia para exposição dos concretos aos cloretos (30 ciclos de molhagem e secagem) permitiu a combinação química dos cloretos com os aluminatos do cimento, formando sal de Friedel.
- Quanto maior o tempo de cura maior o efeito da pressão, e esse efeito em geral é negativo reduzindo a resistência à entrada de cloretos. As amostras que utilizaram maior tempo de cura e uma maior pressão apresentaram em seu interior um teor de cloretos superior as amostras de referência.
- O menor tempo, assim como, a menor pressão de cura por carbonatação, foram os parâmetros que apresentaram uma maior resistência à penetração de íons cloreto. O perfil de teor de cloretos apresentou um comportamento decrescente do teor de cloretos em direção ao núcleo da amostra.
- Baseado nos parâmetros selecionados no presente estudo, o tempo de 8 horas e uma pressão de 5 Psi potencializam a resistência do concreto curado por carbonatação quanto a penetração de cloretos. Sendo assim, é importante destacar que a utilização de uma baixa pressão minimiza o risco de acidentes, uma vez que a operação em pressão superior pode causar o rompimento de soldas, tubos, válvulas e conexões da câmara de carbonatação, sendo assim menores pressões de tempo de cura, além de potencializar a resistência do concreto quanto à entrada de cloreto, produz uma melhor eficiência da técnica utilizando menos Co_2 , em um menor período de tempo.

6.2. PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

- Dias, Roberto Luiz; Nenevê, Bruno Leandro; Medeiros-Junior, Ronaldo Alves. **Ataque por sulfatos em concretos por meio de ensaios acelerados e modelagens: uma revisão da literatura recente.** Artigo a ser publicado nos anais do IV Congresso Brasileiro de Patologia das Construções (CBPAT), 2020.
- NENEVÊ, BRUNO LEANDRO ; DIAS, ROBERTO LUIZ ; DOBROVOLSKI, MATEUS E. G ; MUNHOZ, GUILHERME DA S. ; GODINHO, JAYSON PEREIRA ; MEDEIROS, MARCELO H. F. . Ataque externo por ácido sulfúrico em pastas de cimento dosadas com silicato de sódio alcalino. Em: **4º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**, 2019, Curitiba/PR.
- DOBROVOLSKI, MATEUS EDILSON GOMES ; MUNHOZ, GUILHERME DA SILVA ; NENEVÊ, BRUNO LEANDRO ; DIAS, ROBERTO LUIZ ; GODINHO, JAYSON PEREIRA ; MEDEIROS, MARCELO HENRIQUE FARIAS . Influência do silicato de sódio neutro na degradação de pastas de cimento Portland submetidas ao ataque por ácido sulfúrico. Em: **4º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções**, 2019, Curitiba/PR. São Carlos - Sp: Editora Cubo, 2019. p. 459.
- NENEVE, B. L. ; DIAS, R. L. ; DOBROVOLSKI, M. E. G. ; MUNHOZ, G. S. ; GODINHO, J. P. ; MEDEIROS, MARCELO H. F. . Ataque externo por ácido sulfúrico em pastas de cimento dosadas com silicato de sódio alcalino. **Revista técnico científica do CREA-PR**, v. Único, p. 1-13, 2019.

- DOBROVOLSKI, M. E. G. ; MUNHOZ, G. S. ; NENEVE, B. L. ; DIAS, R. L. ; GODINHO, J. P. ; MEDEIROS, MARCELO H. F. . Influência do silicato de sódio neutro na degradação de pastas de cimento Portland submetidas ao ataque por ácido sulfúrico. **Revista técnico científica do CREA-PR**, v. Único, p. 1-13, 2019.

7. REFERÊNCIAS

ABABNEH, A.; F. BENBOUDJEMA; XI, Y. Chloride penetration in non-saturated concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 15, n. 2, p. 183-191, 2003.

ABDULLAHI, M.; ODIGURE, J. O.; KOYO, A. S.; ABDULKAREEM, A. S. Characterization and predictive reaction model for cement-sand-kaolin composite for CO₂ sequestration. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 169-181, 2016.

AHMAD, S.; ASSAGGAF, R. A.; MASLEHUDDIN, M.; AL-AMOUDI, O. S. B.; ADEKUNLE, S. K.; ALI, S. I. Effects of carbonation pressure and duration on strength evolution of concrete subjected to accelerated carbonation curing. **Construction and Building Materials**, v. 136, p. 565-573, 2017.

ALMENAR, V. G. Ingreso de cloruros en hormigón. métodos de análisis, detección no destructiva y modelización del transporte tras un aporte inicial limitado, **Tesis Doctoral**, Universitat d'Alacant, 2000.

ALONSO, C.; ANDRADE, C.; GONZALEZ, J. Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 5, p. 687-698, 1988.

ANDRADE, J. J. O. Contribuição à prevenção da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: Iniciação por cloretos. **Tese - Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Departamento de Engenharia Civil, Rio Grande do Sul, 2001.

ANDRADE, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements, **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 3, p. 724-742, 1993.

ASHRAF, W.; OLEK, J.; TIAN, N. Multiscale characterization of carbonated wollastonite paste and application of homogenization schemes to predict its effective elastic modulus. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 284-298, 2016.

ASHRAF, W., OLEK, J. Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates: potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 13, p. 6173-6191, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Designation: **ASTM C1202**, Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, 2017.

ANN, K.Y.; SONG, H. W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4113-4133, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 5739**: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto — Procedimento. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 9833**: Concreto fresco - Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 16697**: Cimento Portland Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 12655**: Concreto de cimento Portland — Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR NM 30**: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água, Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 45**: Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **NBR NM 46**: Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR NM 53**: Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR NM 67**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

BAKHSHI, M.; MOBASHER, B.; SORANAKOM, C. Moisture loss characteristics of cement-based materials under early-age drying and shrinkage conditions. **Construction and Building Materials**, v.30, p.413-25, 2012.

BALESTRA, C. E. T.; SAVARIS, G.; NASCIMENTO, R. S.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Relations between chloride determination in real concrete

structures by X-ray fluorescence spectroscopy and by potentiometric titration. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 4, p. 1-8, 2019a.

BALESTRA, C. E. T.; REICHERT, T. A.; PANCERA, W. A.; SAVARIS, G. Chloride profile modeling contemplating the convection zone based on concrete structures present for more than 40 years in different marine aggressive zones. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 345-358, 2019b.

BALESTRA, C. E. T.; REICHERT, T. A.; SAVARIS, G. Contribution for durability studies based on chloride profiles analysis of real marine structures in different marine aggressive zones. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 140-150, 2019.

BARRON, A. R.; HAMILTON, C. E.; SMITH, C. **Chemistry of the Main Group Elements**, Rice University, Houston, Texas, 2010.

BASTIDAS-ARTEAGA, E.; SCHOEFS, F. Stochastic improvement of inspection and maintenance of corroding reinforced concrete structures placed in unsaturated environments. **Engineering Structures**, v. 41, p. 50-62, 2012.

BASTIDAS-ARTEAGA, E. Contribution for sustainable management of reinforced concrete structures subjected to chloride penetration, **Ph.D. thesis**, Universite de Nantes, 2010.

BELLEGGHEM, B. V.; MONTOYA, R.; DEWANCHELE, J. DEWANCKELE. Capillary water absorption in cracked and uncracked mortar - A comparison between experimental study and finite element analysis, **Construction and Building Materials**, v. 110, p. 154-162, 2016.

BERGER, R. L.; YOUNG J. F.; LEUNG K. Acceleration of Hydration of Calcium Silicates by Carbon-Dioxide Treatment. **Nature Physical Science**, v. 240, n. 97, p. 16-18, 1972.

BERUTO, D. T.; BOTTER, R. Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid-gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20° C. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 497-503, 2000.

BONEN, D.; SARKAR, S. The effects of simulated environmental attack on immobilization of heavy metals doped in cement-based materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 40, p. 321-335, 1995.

BUKOWSKI, J. M.; BERGER, R. L. Reactivity and strength development of CO₂activated non-hydraulic calcium silicates. **Cement and Concrete Research**, v. 9, p. 57-68, 1979.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; TURRILLAS, X.; CAMPO, J.; CUELLO, G.J. Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction, **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1365-1373, 2008.

CAPRARO, A. P. B.; BRAGA, V.; MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; OLIVEIRA, I. C. Internal attack by sulphates in cement pastes and mortars dosed with different levels of pyrite. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 2, p. 1- 12, 2017.

CASTRO, P.; RINCON, O. T.; PAZINI, E. J. Interpretation of chloride profiles from concrete exposed to tropical marine environments. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 529-537, 2001.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras de concreto**. São Paulo: Editora PINI, 1997.

CERNY, R.; DRCHALOVA, J.; ROVNANÍKOVA, P. The effects of thermal load and frost cycles on the water transport in two high-performance concretes, **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1129-1140, 2001.

CHANG, C.-F.; CHEN, J.-W. The experimental investigation of concrete carbonation depth, **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 9, p. 1760-1767, 2006.

CHANG, H.; UM, S.; XIE, D.; WANG, P. Influence of pore structure and moisture distribution on chloride “maximum phenomenon” in surface layer of specimens exposed to cyclic drying-wetting condition. **Construction and Building Materials**, n. 131, p. 16-30, 2017.

CHEN, T.; GAO, X. Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of Portland cement paste. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p.74-86, 2019.

CHEN, J. J.; THOMAS J. J.; JENNINGS, H. A. Decalcification shrinkage of cement paste, **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 5, p. 801-809, 2006.

COSTA, A.; APPLETON, J. Analises da Penetração de Cloretos em Estruturas de Betão Armado Expostas a Ambiente Marítimo. **Revista Portuguesa de Engenharia de Estruturas**, v. 46, p. 3-13, 2007.

CZARNECKI, A. A.; NOWAK, A. S. Time-variant reliability profiles for steel girder bridges. **Structural Safety**, v. 30, n. 1, p. 49-64, 2008.

DEUS, J.; DÍAZ, B.; FREIRE, L.; NÓVOA, X. R. The electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: an electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of temperature, **Electrochimica Acta**, v. 131, p. 106-115, 2014.

DHEILLY; R.M.; TUDO, J.; SEBAIBI, Y.; QUENEUDEC, M. Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂. **Construction and Building Materials**, v. 16, 2002.

DHIR, R.K.; JONES, M.R.; AHMED, H.E.H. Determination of total and soluble chlorides in concrete, **Cement and Concrete Research**. n. 20, p. 579-590, 1990.

DÍAZ, B.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, M. C. Study of the chloride diffusion in mortar: A new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements, **Cement and Concrete Composites**, v. 28, p. 237-245, 2006.

DROUET, E.; POYET, S.; TORRENTI, J.-M. Temperature influence on water transport in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 37-50, 2015.

EHE. Structural concrete. In: UNE Standards and the Spanish Instruction on Structural Concrete (EHE). **AENOR Spanish Association for Standardization**, Madrid, 2008.

EL-HASSAN, H.; SHAO, Y.; GHOULEH, Z. Effect of initial curing on carbonation of lightweight concrete masonry units. **ACI Material Journal**, v. 110, n. 4, 2013.

EL-HASSAN, H.; SHAO, Y. Early carbonation curing of concrete masonry units with Portland limestone cement, **Cement and Concrete Composites**, v. 62, p. 168-177, 2015.

EUROPEAN STANDARD. Concrete - Part 1: Specification, Performance, Production and Conformity: EN 206-1. **European Committee for Standardisation**, 2000.

FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; RIUS, J.; MIRAVITLLES, C. Supercritical carbonation of calcium aluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8, p.1033-1037, 2008.

FLOREA, M.; BROUWERS, H. Chloride binding related to hydration products: Part I: ordinary Portland Cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 282-290, 2012.

FRIEDMANN, H.; AMIRI, O.; AIT-MOKHTAR A.; DUMARGUE, P. A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test, **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1967-1973, 2004.

FU, C.; YE, H.; JIN, X.; JIN, N.; GONG L. A reaction-diffusion modeling of carbonation process in self-compacting concrete, **Computers and Concrete**, n. 15, v. 5, p. 847-864, 2015.

GLASS, G.; PAGE, C.; SHORT, N. Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars. **Corrosion Science**, v. 32, n. 12, p. 1283-1294, 1991.

GLASS, G.; BUENFELD, N. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 39, n.5, p. 1001-1013, 1997.

GOODBRAKE, C. J.; YOUNG, J. F.; BERGER, R. L. Reaction of Beta-Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate with Carbon Dioxide and Water Vapor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 3-4, p. 168-171, 1979a.

GOODBRAKE, C. J.; YOUNG, J. F.; BERGER, R. L. Reaction of hydraulic calcium silicates with carbon dioxide and water. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, n. 9-10, p. 488-491, 1979b.

HAGHIGHI, S. K. Carbon Dioxide Transport and Uptake in Concrete during Accelerated Carbonation Curing. **Department of Civil Engineering and Applied Mechanics McGill University**, 2012.

HAGHIGHI, S. K.; SHAO, Y.; GHOSHAL, S. Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing. **Cement and Concrete Research**. v. 67, p. 1-10, 2015.

HAN, S. Influence of diffusion coefficient on chloride ion penetration of concrete structure, **Construction and Building Material**. v. 21, p. 370-378, 2007.

HE, P.; SHI, C.; TU, Z.; POON, C. S.; ZHANG, J. Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO₂-cured concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p.80-88, 2016.

HELENE, P. R. L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. **Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, Departamento de Engenharia Civil, São Paulo, 1993.

HUSSAIN, S.; AL-MUSALLAM, A.; AL-GAHTANI, A. Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p.1543-1555, 1995.

JANG, J.; LEE, H. Microstructural densification and CO₂ uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 50-57, 2016.

JERGA, J. Physico-mechanical properties of carbonated concrete. **Construction and Building Material**. v. 18, n. 9, p. 645-652, 2004.

JIN, MING.; GAO, SONG.; JIANG, LINHUA.; CHU, HONGQIANG.; LU, MENGTING.; ZHI, FANG FANG. Degradation of concrete with addition of mineral admixture due to freechloride ion penetration under the effect of carbonation. **Corrosion Science**, n. 138, p. 42-53, 2018.

JUNIOR, A.N.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R.; DWECK, J. The effects of the early carbonation curing on the mechanical and porosity properties of high initial strength Portland cement pastes, **Construction and Building Material**. v. 77, p. 448-454, 2015.

KLEMM, W.; BERGER, R. Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: part I. Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 2 n. 5, p. 567-576, 1972.

KULAKOWSKI, M. P. Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa. **Tese (Doutorado em Engenharia)**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

KUOSA, H.; FERREIRA, R.; HOLT, E.; LEIVO, M.; VESIKARI, E. Effect of coupled deterioration by freeze–thaw, carbonation and chlorides on concrete service life, **Cement and Concrete Composites**, n. 47, p. 32-40, 2014.

LIU, J.; BA, M.; DU, Y.; HE, Z.; CHEN, J. Effects of chloride ions on carbonation rate of hardened cement paste by X-ray CT techniques, **Construction and Building Materials**, n. 122, p. 619-627, 2016.

LIU, JUN; QIU, QIWEN; CHEN, XIAOCHI; XING, FENG; HAN, NINGXU; HE, YIJIAN; MA, YUESHAN. Understanding the interacted mechanism between carbonation and chloride aerosol attack in ordinary Portland cement concrete. **Cement and Concrete Research**, n. 95, p. 217-225, 2017a.

LIU, J.; OU, G.; QIU, Q.; CHEN, X.; HONG, J.; XING, F. Chloride transport and microstructure of concrete with/without fly ash under atmospheric chloride condition. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 493-501, 2017b.

MARRIAGA, J. L.; CLAISSE, P. Effect of the non-linear membrane potential on the migration of ionic species in concrete. **Electrochimica Acta** **54**, p. 2761-2769, 2009a.

MARRIAGA, J. L.; CLAISSE, P. Determination of the concrete chloride diffusion coefficient based on an electrochemical test and an optimization model. **Materials Chemistry and Physics**, v. 117, p. 536-543, 2009b.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; BRITO, P. C. ; MEDEIROS, M. H. F. Chloride penetration into concrete in an offshore platform-analysis of exposure conditions. **Ocean Engineering**, v. 103, p. 78-87, 2015.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; GANS, P. S.; PEREIRA, E.; PEREIRA, E. Electrical Resistivity of Concrete Exposed to Chlorides and Sulfates. **ACI Materials Journal**, p. 119-130, 2019.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 2006.

MANERA, M.; VENNESLAND, Ø.; BERTOLINI, L. Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume. **Corrosion Science**, v. 50, p. 554-560, 2008.

MO, L.; PANESAR, D.K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 769-777, 2012.

MO, L.; ZHANG, F.; DENG, M. Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO₂ curing. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 217-226, 2016.

MONKMAN, S.; SHAO, Y. Carbonation curing of slag-cement concrete for binding CO₂ and improving performance, **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 22, n. 4, p. 296-304, 2010.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2ª Ed. São Paulo: Pini, 2015.

NORDTEST. **NT BUILD 443**, concrete, hardened: accelerated chloride penetration, Nordtest, Espoo, 1995.

NGALA, V.; PAGE, C. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, **Cement and Concrete Research**, n. 27, v. 7, p. 995-1007, 1997.

OH, B.; JANG, S. Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures, **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 47-53, 2007.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. v. 2. Livros Técnicos e Científicos, 1981.

PAN, X.; SHI, C.; HU, X.; OU, Z. Effects of CO₂ surface treatment on strength and permeability of one-day-aged cement mortar, **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 1087-1095, 2017.

PAPADAKIS, V. G.; VAYAENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Experimental investigation and mathematical-modeling of the concrete carbonation problem, **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 5-6, p. 1333-1338, 1991.

PEREIRA, A. C. Estudio de métodos probabilísticos para la predicción de la vida útil de estructuras de hormigón: influencia del fator variabilidade espacial em el caso de plataformas offshore em Brasil. **Ph.D. Thesis Universidad Politécnica de Madrid**, Spain, 2003.

PHUNG, Q.T.; MAES, N.; JACQUES, D.; BRENEEL, E.; VAN DRIESSCHE, I.; YE, G.; DE SCHUTTER, G. Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO₂ pressure conditions, **Construction and Building Materials**, v.82, p. 376-390, 2015.

PIZZOL, V. D.; MENDES, L. M.; JUNIOR, S. H.; FRÍAS, M.; DAVILA, F. J.; CINCOTTO, M. A.; JOHN, V. M.; TONOLI, G. H. D. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber–cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 750-756, 2014.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2^a ed. Huston: NACE, 1974.

QI, B.; GAO, J.; CHEN, F.; SHEN, D. Chloride penetration into recycled aggregate concrete subjected to wetting–drying cycles and flexural loading. **Construction and Building Materials**, n. 174, p. 130-137, 2018.

QIN, L.; GAO, X. Properties of coal gangue-Portland cement mixture with carbonation, **Fuel**, v. 245, p. 1-12, 2019.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS DE RECHERCHES SUR LES MATÉRIAUX ET LES CONSTRUCTIONS – RILEM Measurement of hardened concrete carbonation depth: RILEM CPC-18. **Materials and Structures**, v. 21, n. 6, p. 453-55, 1988.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS DE RECHERCHES SUR LES MATÉRIAUX ET LES CONSTRUCTIONS – RILEM Draft recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion, **Materials and Structures**. v. 27, p.415-436, 1994.

RÉUNION INTERNATIONALE DES LABORATORIES D'ESSAIS DE RECHERCHES SUR LES MATÉRIAUX ET LES CONSTRUCTIONS – RILEM
Testing and Modelling Chloride Penetration in concrete: RILEM TC 178-TMC.
Materials and Structures, v. 35, p. 583–585, 2002.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J. Durability of concrete pipes subjected to combined steam and carbonation curing. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3345-3355, 2011.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J.; HE, Z. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 186-193, 2012.

SHEILS, E.; O'CONNOR, A.; BREYSSE D.; SCHOEFS F.; YOTTE S. Development of a two-stage inspection process for the assessment of deteriorating infrastructure, **Reliability Engineering & System Safety**. v.95, n.3, p. 182-194, 2010.

SHI, M.; CHEN, Z.; SUN, J. Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy, **Cement and Concrete Research**. v, 29, p. 1111-1115, 1999.

SHI, C.; WU, Y. Studies on some factors affecting CO₂ curing of lightweight concrete products, **Resources, Conservation and Recycling**. v. 52, n. 1, p.1087-1092, 2008.

TANG, W.; LI, S.; LU, Y.; LI, Z. Combined effects of wetting–drying cycles and sustained load on the behaviour of FRP-strengthened RC beams, **Engineering Structure**. v. 213, p. 1-18, 2020.

TU, Z.; GUO, M.; POON, C. S.; SHI, C. Effects of limestone powder on CaCO_3 precipitation in CO_2 cured cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 9-16, 2016.

TUMIDAJSKI P.; CHAN, G. Effect of sulfate and carbon dioxide on chloride diffusivity, **Cement and Concrete Research**, n. 26, v. 41, p.551-556, 1996.

TONGNING, C.; LIJUAN, Z.; GUOWEN, S.; CAIHUI, W.; YING, Z.; PENGSHUO, W.; AOXUE, X. Simulation of chloride ion transport in concrete under the coupled effects of a bending load and drying–wetting cycles. **Construction and Building Materials**, v. 241, p. 1-17, 2020.

VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**. LTC, 2002.

WANG, Y.; NANUKUTTAN, S.; BAI, Y.; BASHEER, P.A.M. Influence of combined carbonation and chloride ingress regimes on rate of ingress and redistribution of chlorides in concretes. **Construction and Building Materials**, n.140, p.173-183, 2017.

WANG, YUANZHAN; WU, LINJIAN.; WANG, YUCHI.; LIU, CHENXI.; LI, QINGMEI. Effects of coarse aggregates on chloride diffusion coefficients of concrete and interfacial transition zone under experimental drying-wetting cycles. **Construction and Building Materials**, n. 185, p. 230-245, 2018.

WANG, X.; NI, W.; JIN, R.; LIU, B. Formation of Friedel's salt using steel slag and potash mine brine water. **Construction and Building Materials**, n. 220, p. 119-127, 2019.

XIE, XIAOLI.; FENG, QINGGE.; CHEN, ZHENG.; JIANG, LI.; LU, WEI. Diffusion and distribution of chloride ions in carbonated concrete with fly ash, **Construction and Building Materials**, n. 218, p. 119-125, 2019.

YE, H.; JIN, N.; JIN, X.; FU, C. Model of chloride penetration into cracked concrete subject to drying–wetting cycles, **Construction and Building Materials**, n. 36, p. 259-269, 2012.

YE, H.; JIN, X.; FU, C.; JIN, N.; XU, Y.; HUANG, T. Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation. **Construction and Building Materials**, n. 112, p. 457-463, 2016.

YOUNG, J. F.; BERGER, R. L.; BREESE, J. Accelerated Curing of Compacted Calcium Silicate Mortars on Exposure to CO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, n. 19, p. 394-397, 1974.

ZHAN, B. J.; POON, C. S.; SHI, C. J. Materials characteristics affecting CO₂ curing of concrete blocks containing recycled aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 67, p. 50-59, 2016.

ZHANG, D.; CAI, X.; SHAO, Y. Carbonation curing of precast fly ash concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 11, p. 1-1, 2016.

ZHANG, D.; SHAO, Y. Effect of early carbonation curing on chloride penetration and weathering carbonation in concrete. **Construction and Building Material**. v. 123, p.516-526, 2016a.

ZHANG D.; SHAO, Y. Early age carbonation curing for precast reinforced concretes. **Construction and Building Material**. v. 113, p.134-143, 2016b.

ZHANG, Y.; ZHANG, M.; YE, G. Influence of moisture condition on chloride diffusion in partially saturated ordinary Portland cement mortar. **Materials and Structures**, v. 51, n. 36, p. 1-18, 2018.

ZHANG, D.; SHAO, Y. Surface scaling of CO₂-cured concrete exposed to freeze-thaw cycles. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 27, p. 137-144, 2018.

ZHU, X.; ZI, G.; CAO, Z.; CHENG, X. Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete. **Construction and Building Materials**, n.110, p. 369-380, 2016.

APÊNCIE A

A seguir, são apresentadas as análises de variância realizadas no presente estudo. Para isso, foram adotadas as seguintes siglas:

SQ: Soma dos quadrados

GL: Grau de liberdade

MQ: Média dos quadrados

F: Valor f calculado

Tabela 15 - Análise de variância dos resultados de variação de massa

Tabela ANOVA							
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Resultado
Tempos	0,063933	2	0,031967	78,83861	1,24E-21	3,082852	Significativo
Pressões	0,003011	4	0,000753	1,856396	0,12362	2,45821	Não significativo
Interações	0,003048	8	0,000381	0,939604	0,487433	2,027774	Não significativo
Dentro	0,042574	105	0,000405				
Total	0,112566	119					

Tabela 16 – Análise de variância dos resultados de frente de carbonatação

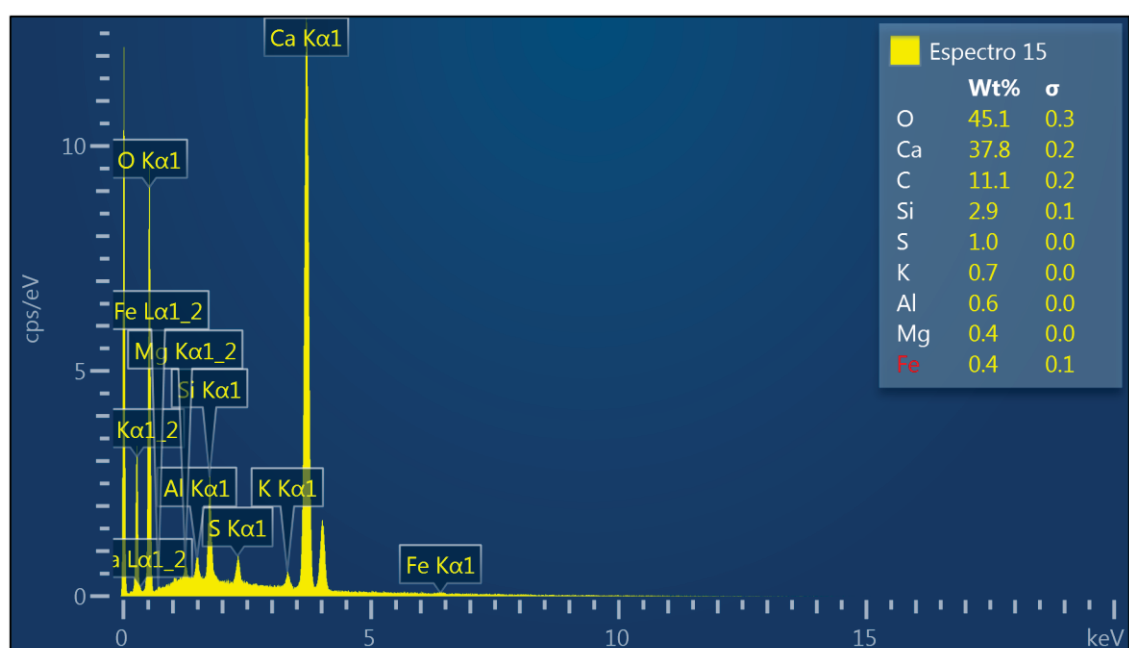
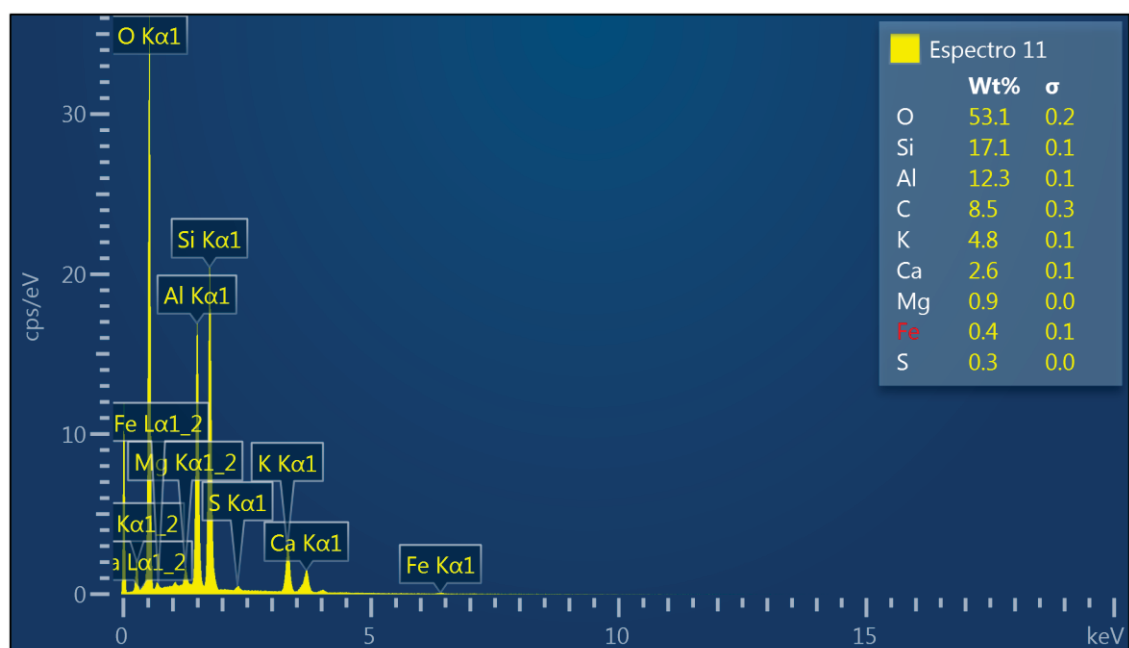
Tabela ANOVA							
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Resultado
Tempos	3360,888	2	1680,444	631,3317	5,17E-93	3,035975	Significativo
Pressões	504,431	4	126,1078	47,37785	7,37E-29	2,411768	Significativo
Interações	315,1943	8	39,39929	14,80205	2,36E-17	1,979713	Significativo
Dentro	598,8927	225	2,661745				
Total	4779,406	239					

APÊNCIE B

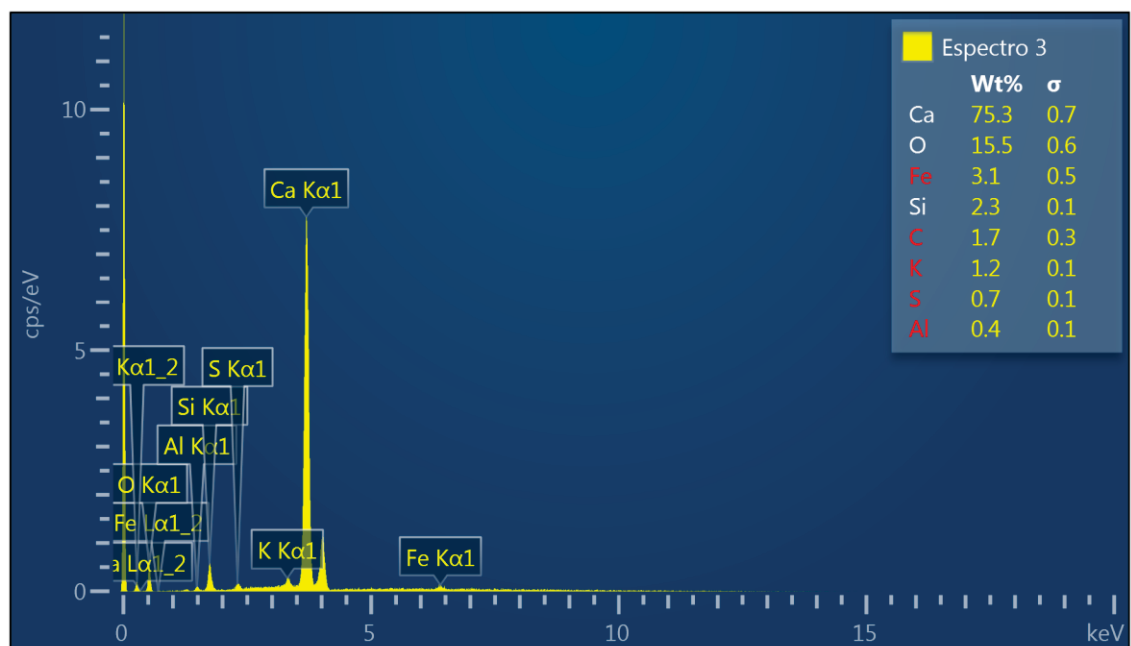
A seguir, são apresentados os Espectros da análise de EDS das imagens:

Espectros de EDS correspondentes da Figura 39.

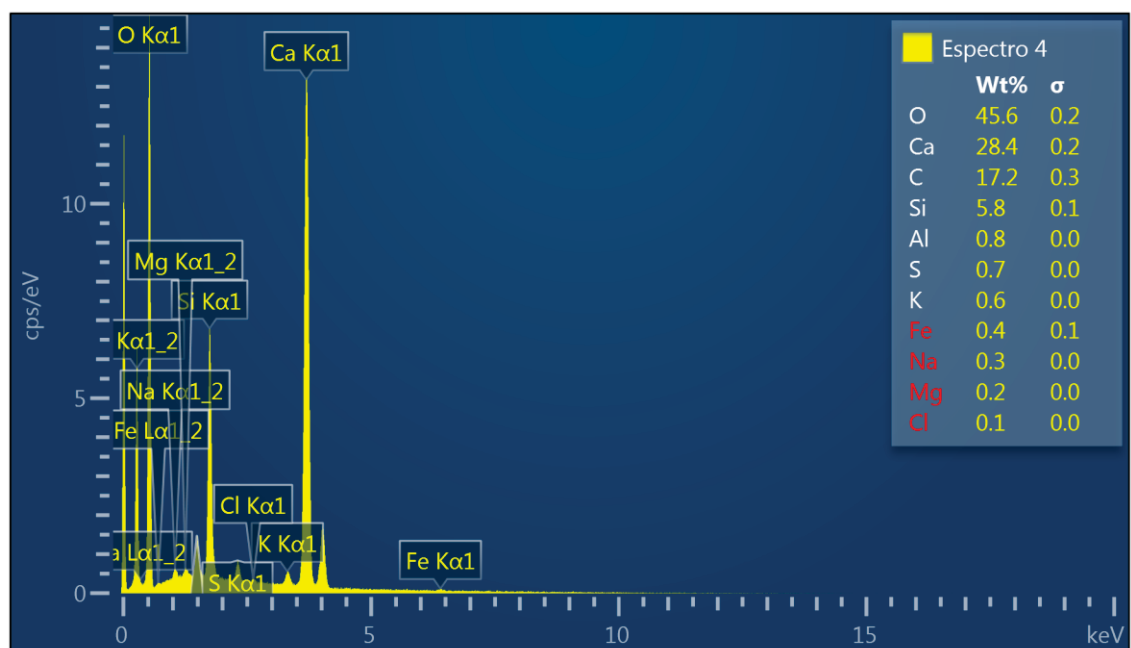
Espectro 1.



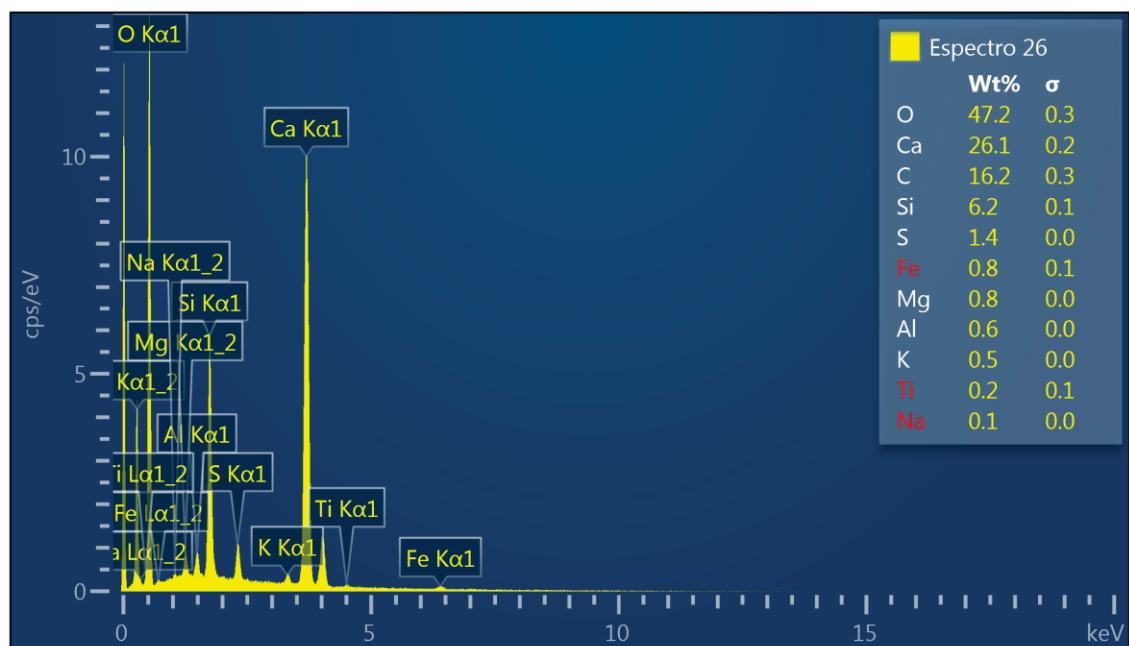
Espectro 2.



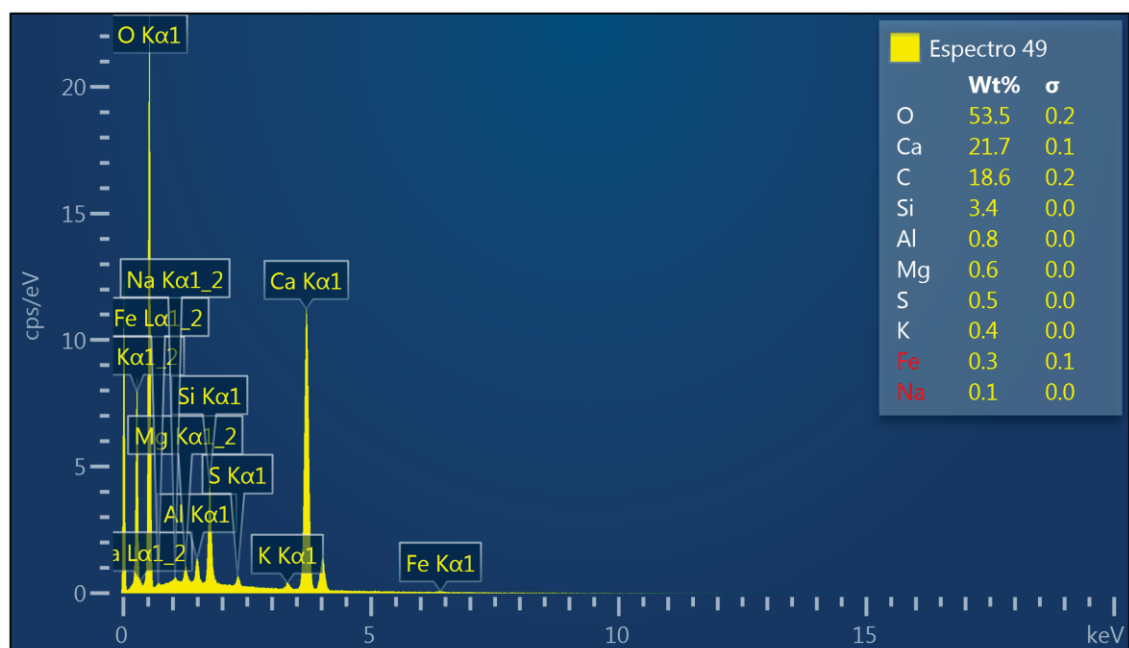
Espectro 3.



Espectro 4.

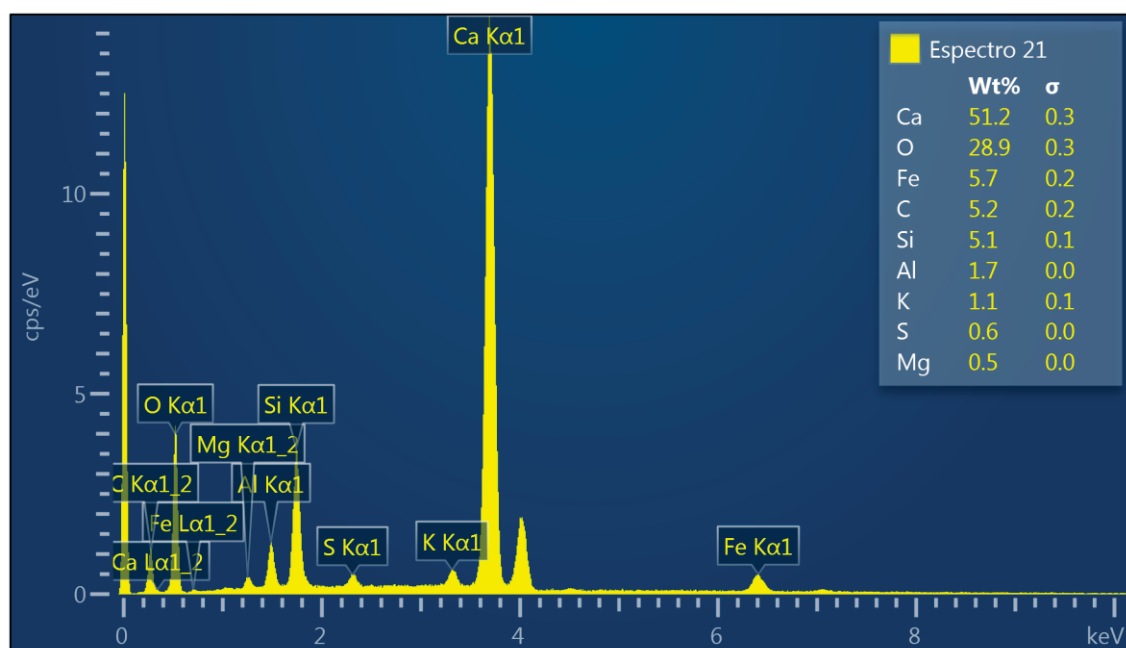


Espectro 5.

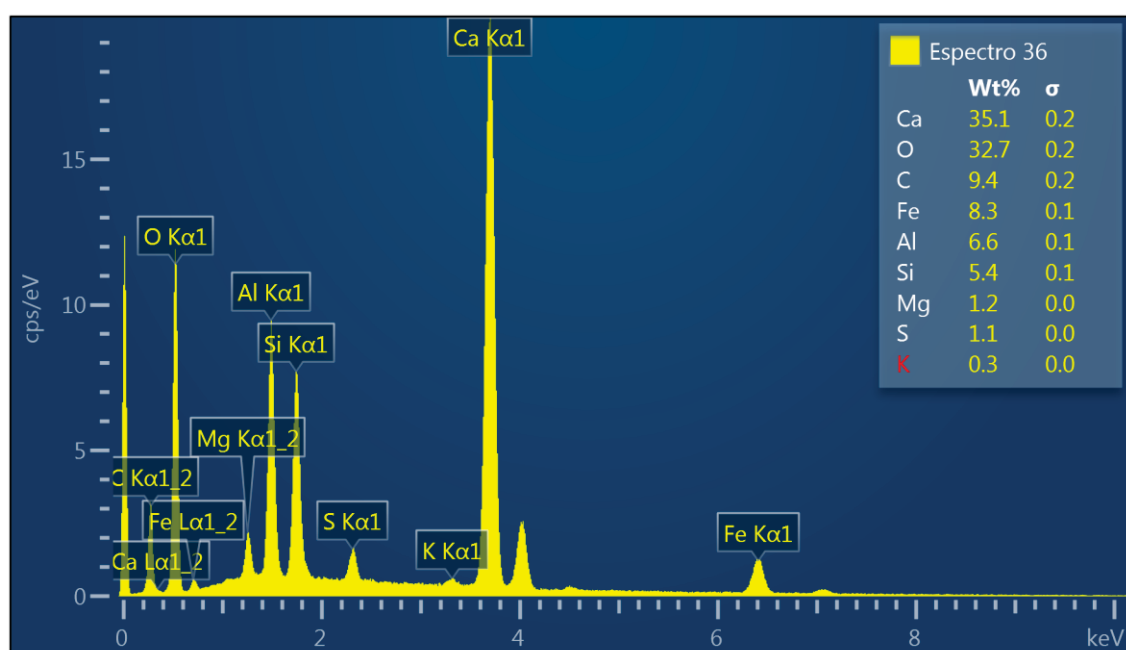


Espectros de EDS correspondentes da Figura 40.

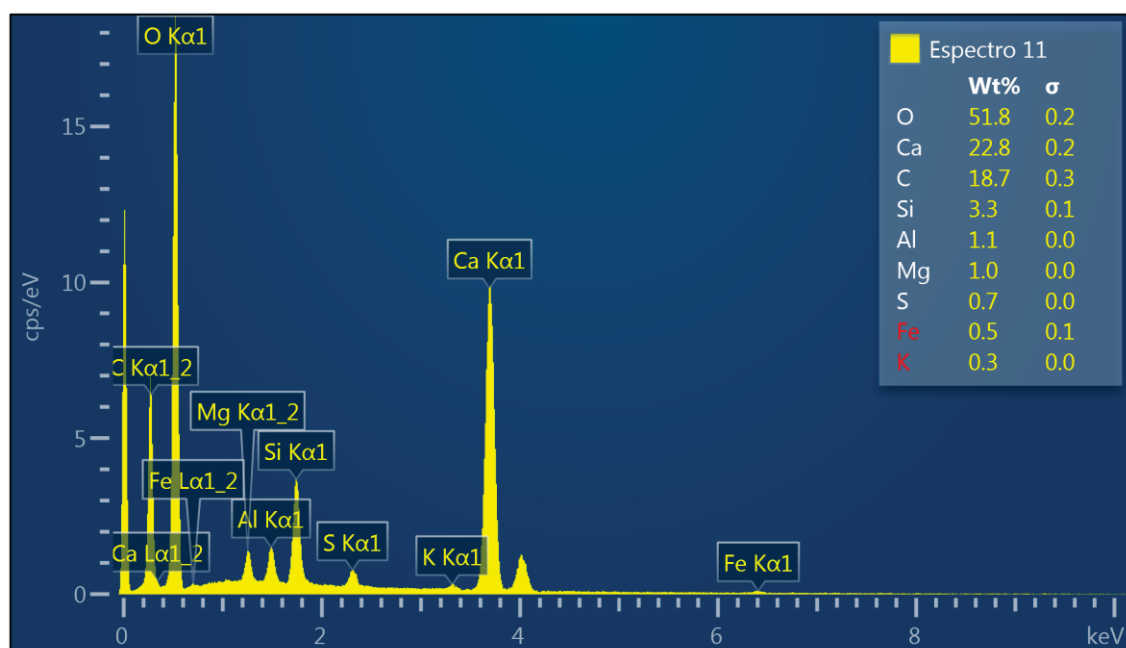
Espectro 1.



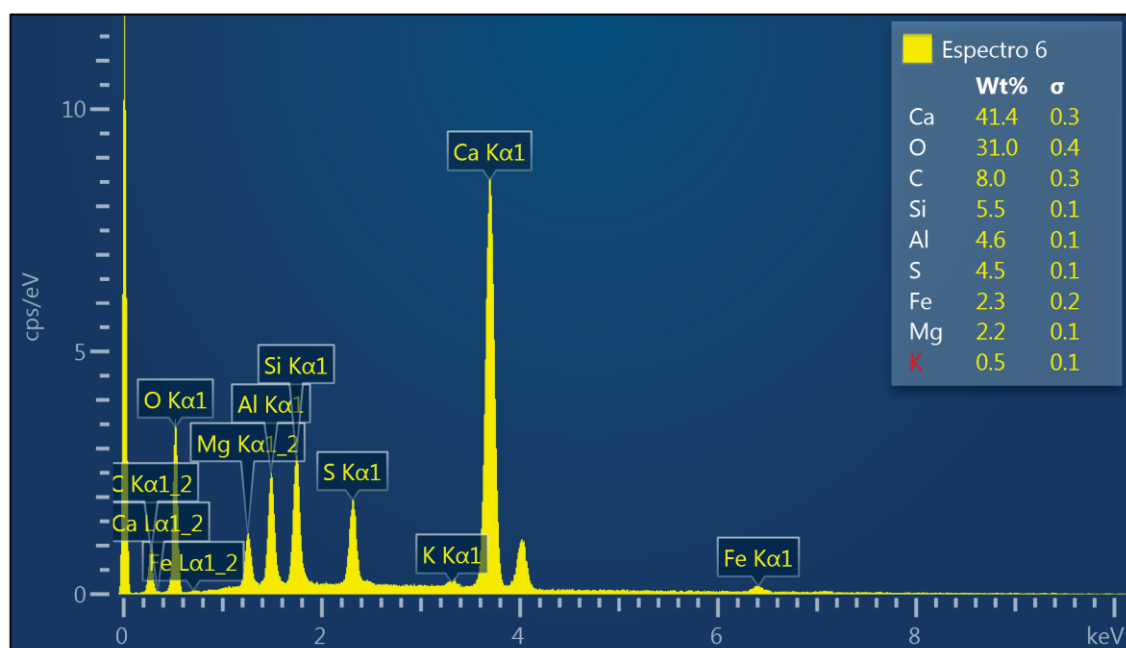
Espectro 2.



Espectro 3.

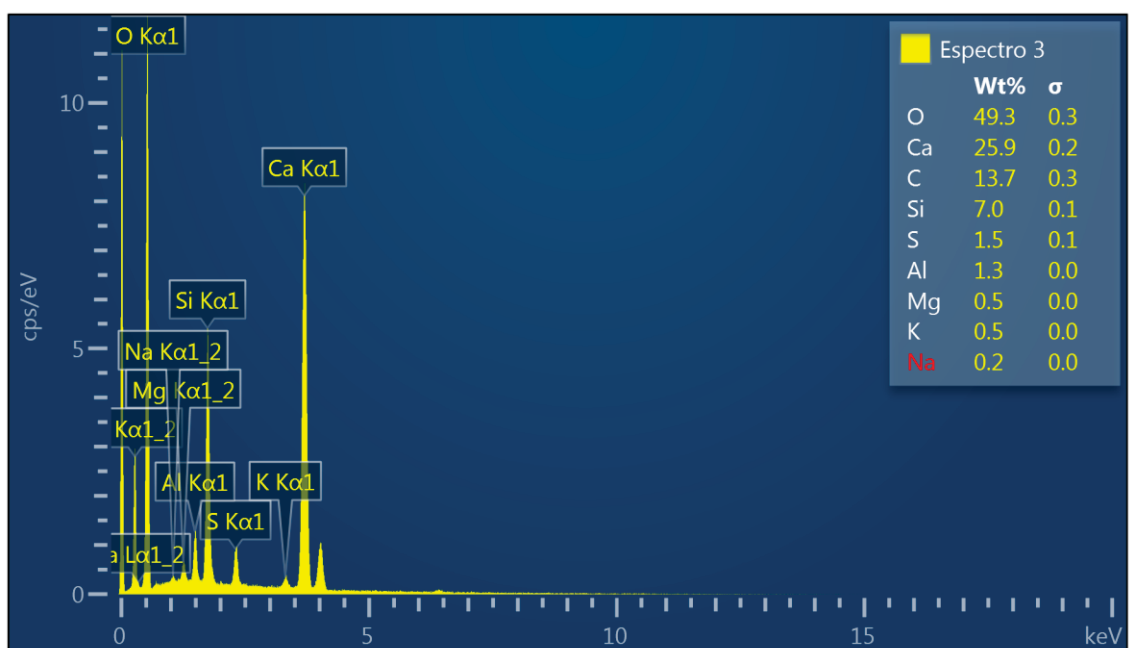


Espectro 4.

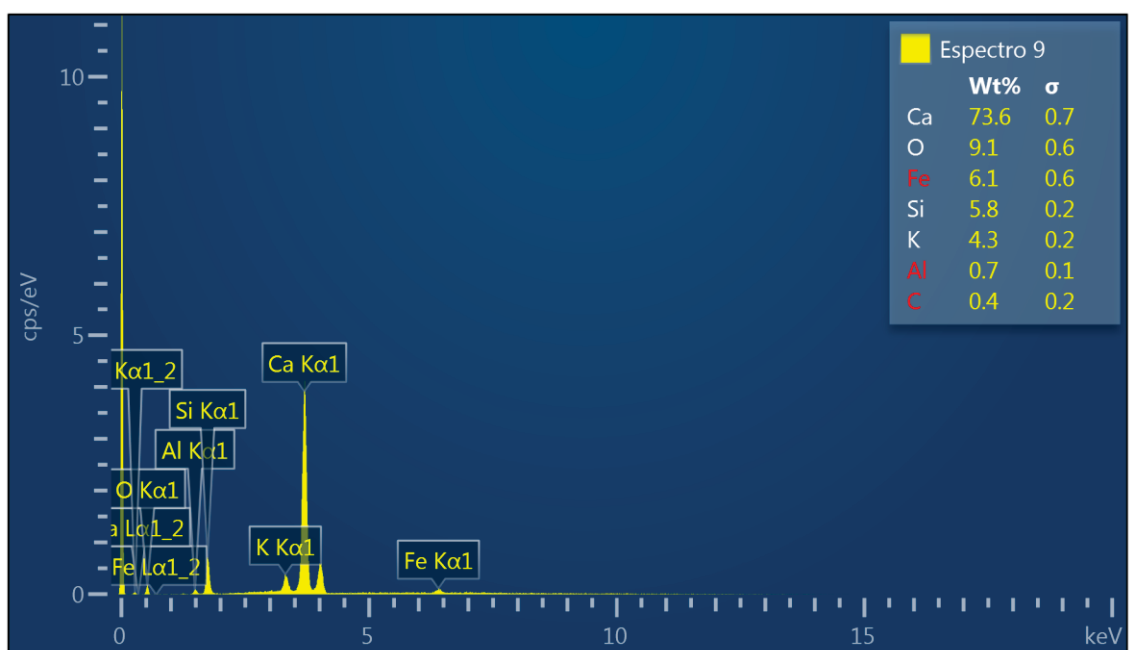


Espectros de EDS correspondentes da Figura 45.

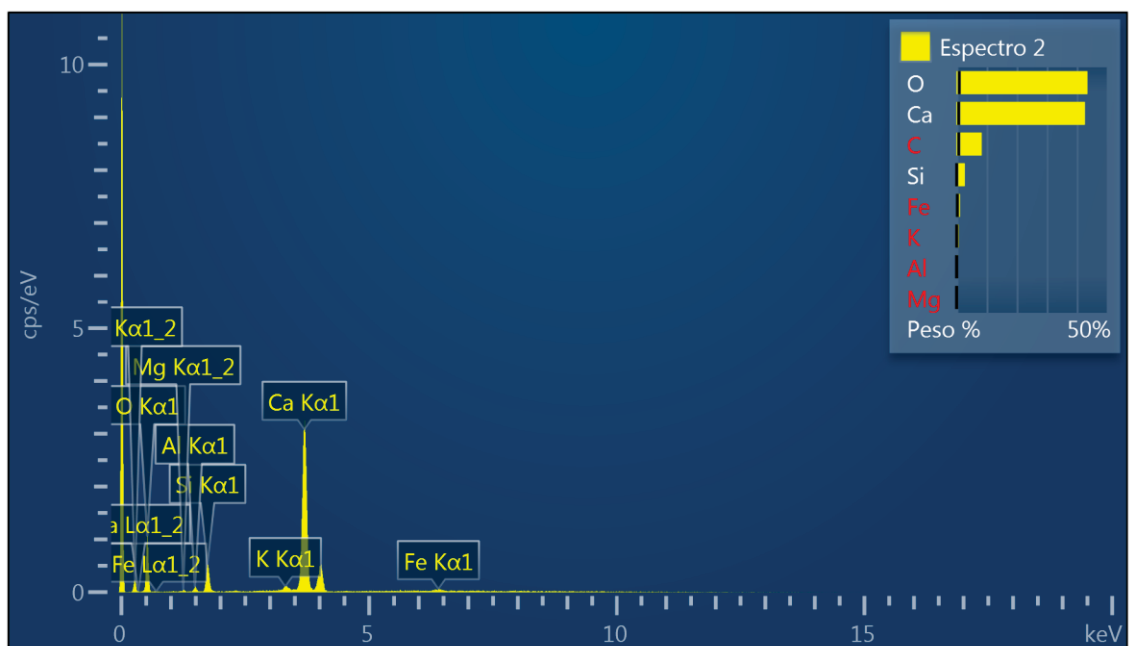
Espectro 1.



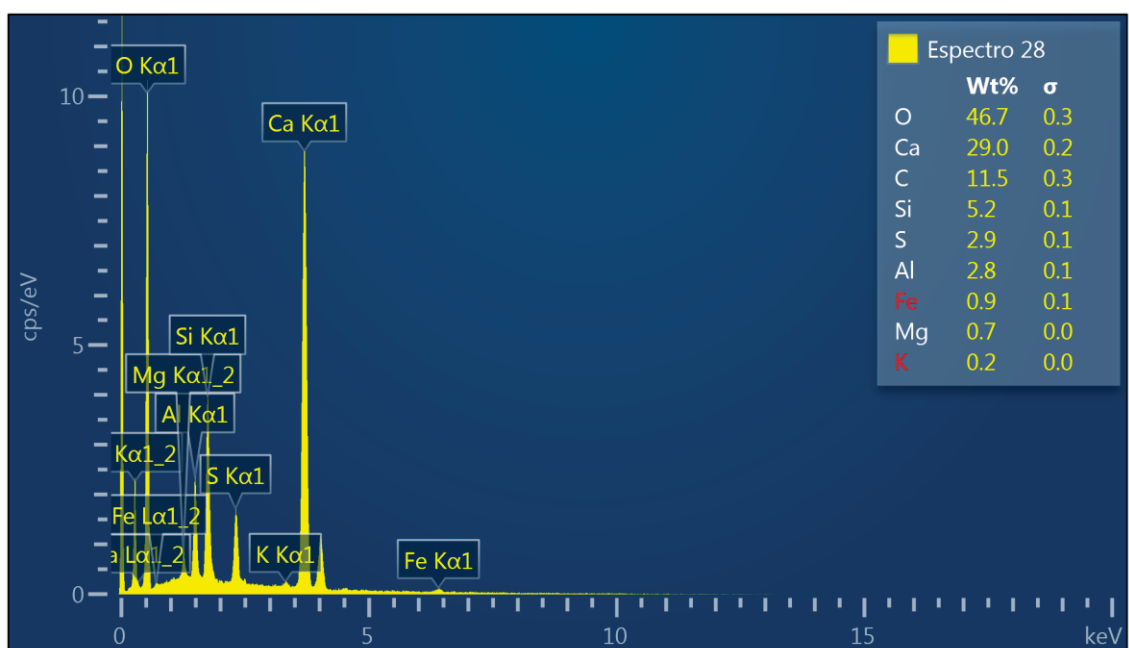
Espectro 2.



Espectro 3.

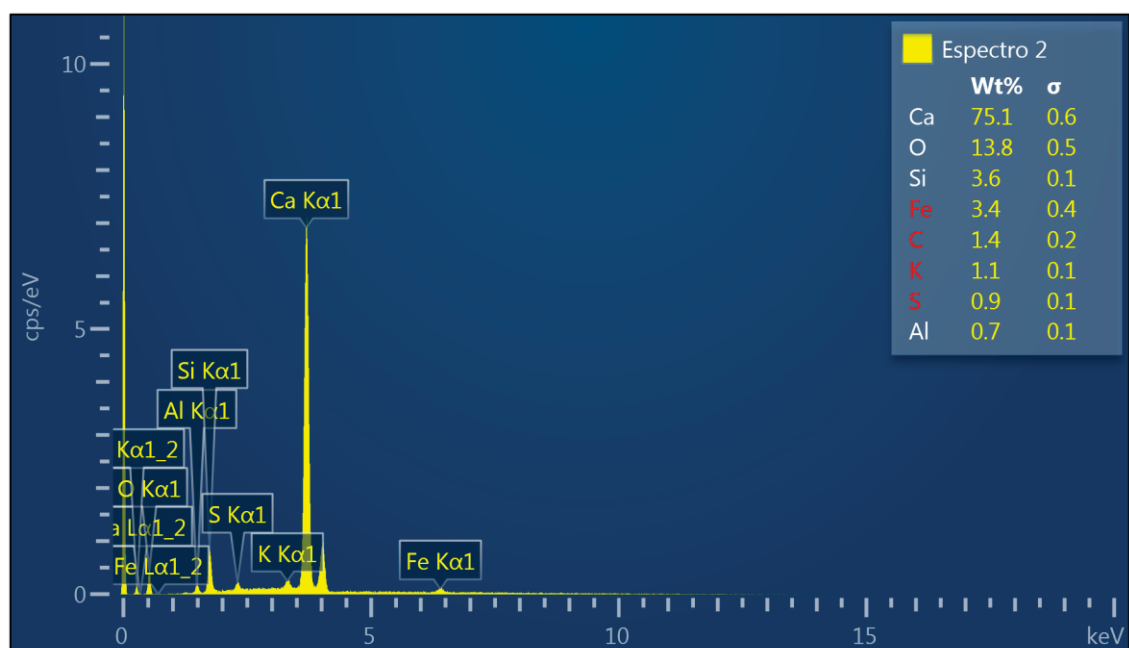


Espectro 4.

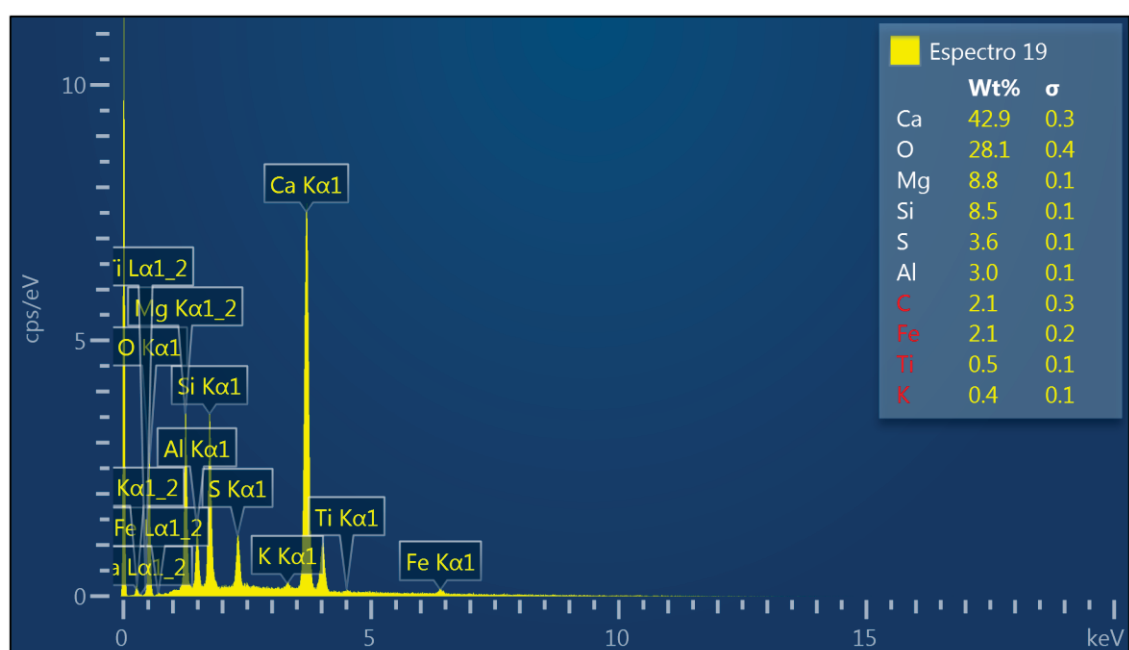


Espectros de EDS correspondentes da Figura 46.

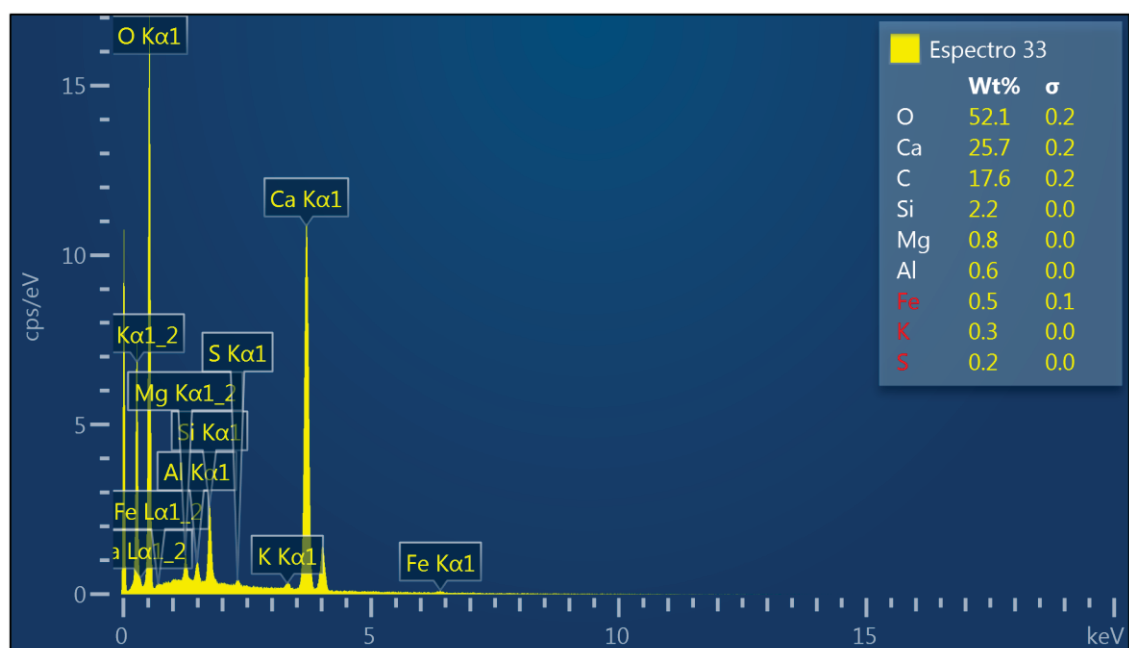
Espectro 1.



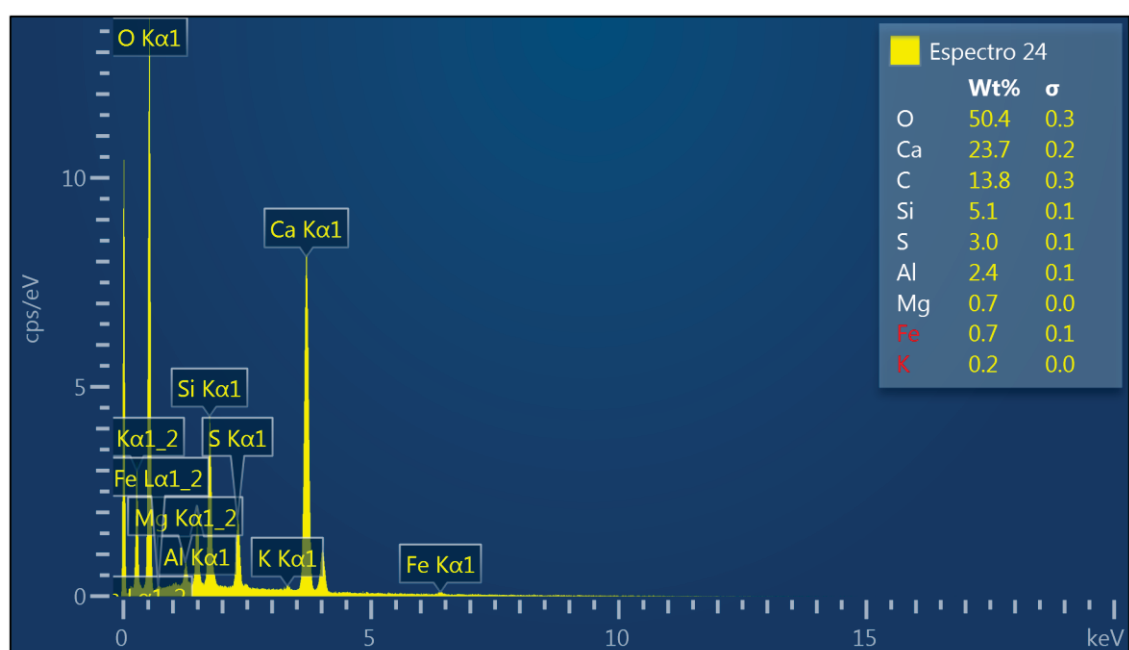
Espectro 2.



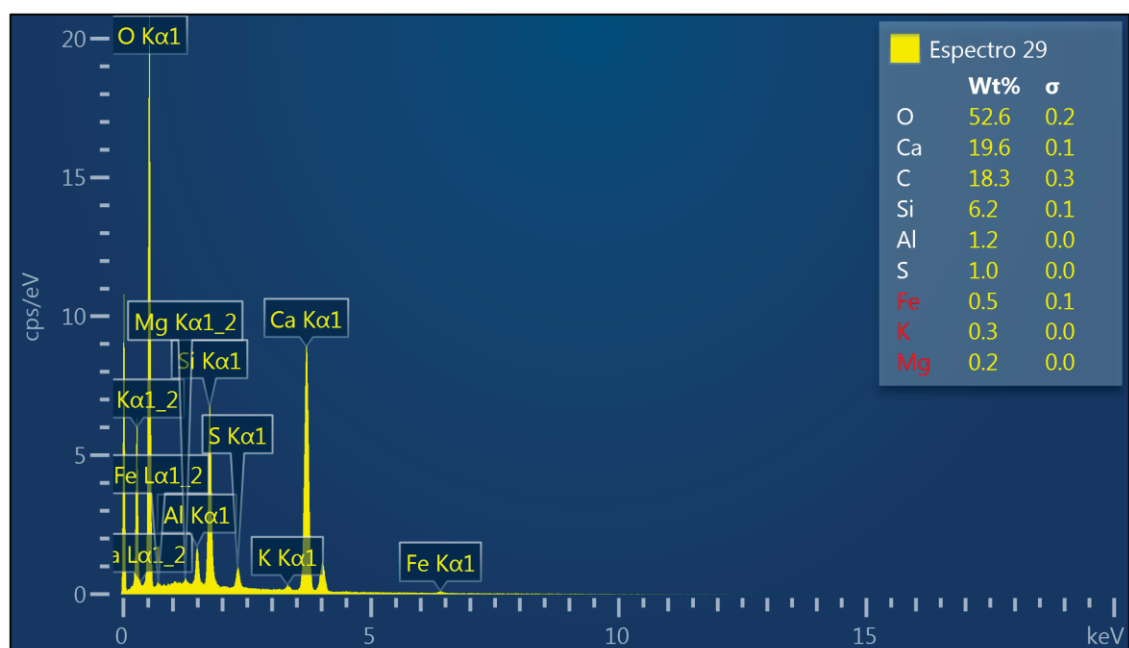
Espectro 3.



Espectro 4.

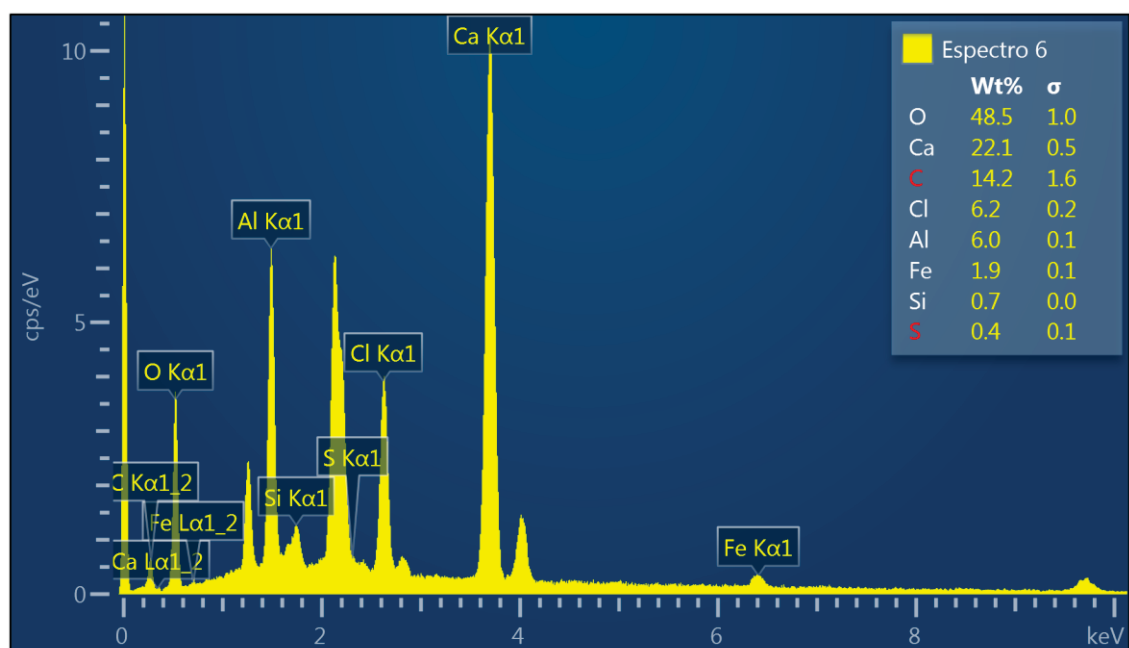


Espectro 5.



Espectros de EDS correspondentes da Figura 46.

Espectro 1.



Espectro 2.

